

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 10 月 2 日 (02.10.2003)

PCT

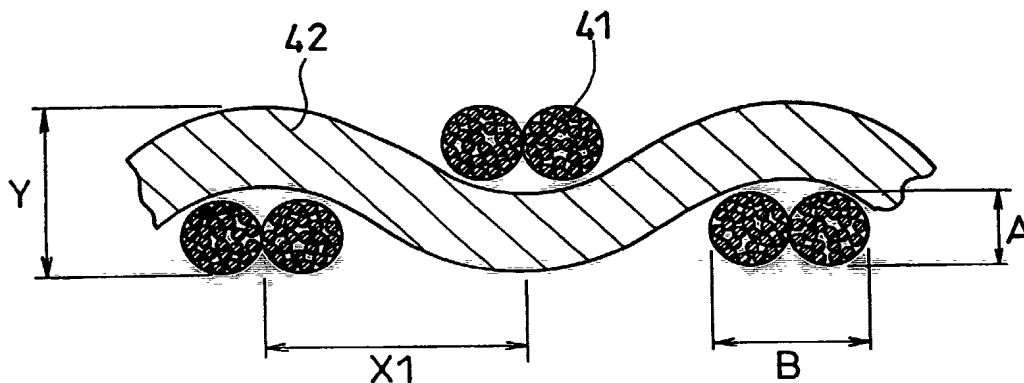
(10) 国際公開番号
WO 03/081700 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 4/86, 4/88, 4/96, (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電
8/02, 8/10, D01F 9/12, D03D 15/12 器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUS-
TRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府 門真市
大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03662
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 25 日 (25.03.2003) (72) 発明者; および
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉田 昭彦
(YOSHIDA, Akihiko) [JP/JP]; 〒573-0165 大阪府 枚
方市 山田池東町 4 6-1-4 0 8 Osaka (JP). 堀
喜博 (HORI, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒630-0141 奈良
県 生駒市 ひかりが丘 3 丁目 1-5 Nara (JP). 内
田 誠 (UCHIDA, Makoto) [JP/JP]; 〒573-1145 大阪
府 枚方市 黄金野 2-1 6-2 Osaka (JP). 安本 栄
一 (YASUMOTO, Eiichi) [JP/JP]; 〒619-0238 京都
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-85273 2002 年 3 月 26 日 (26.03.2002) JP
特願2002-85279 2002 年 3 月 26 日 (26.03.2002) JP

[続葉有]

(54) Title: ELECTROLYTE FILM ELECTRODE UNION, FUEL CELL CONTAINING THE SAME AND PROCESS FOR PRO-
DUCING THEM

(54) 発明の名称: 電解質膜電極接合体、それを用いた燃料電池、およびその製造方法



(57) Abstract: A gas diffusion layer for fuel cell, comprising a woven fabric of carbon fiber warp and weft threads, wherein the spacing (X) between neighboring texture points at which warp and weft threads cross each other and the thickness of woven fabric (Y) satisfy the formula $1.4 \leq X/Y \leq 3.5$. This reduces the unevenness of substrate surface and inhibits microshort-circuiting attributed to sticking of woven fabric carbon fibers into a polymer electrolyte film of fuel cell, thereby enhancing the performance of the fuel cell. For further inhibition of the sticking of carbon fibers of gas diffusion layer substrate into the polymer electrolyte film, (1) a fastening pressure per area of contact between individual electrode and individual conductive separator plate ranging from 1 to 20 kgf/cm² is applied to the fuel cell, or (2) before disposing of the gas diffusion layer on the polymer electrolyte film, the surface of the gas diffusion layer is heated so as to smooth irregular surface of carbon fibers.

(57) 要約: 本発明は、炭素繊維からなる経糸と緯糸による織布からなる燃料電池用のガス拡散層において、前記経糸と緯糸が交差する組織点の隣り合う間隔 X と前記織布の厚み Y が、式 1. $4 \leq X/Y \leq 3.5$ を満たさせることにより、基材表面の凹凸を低減させ、織布の炭素繊維が燃料電池の高分子電解質膜へ突き刺さることに起因する微小ショートを抑制し、燃料電池の特性を向上させる。ガス拡散層基材の炭素繊維の高分子電解質膜への突き刺さりをさらに抑えるために、(1) 各電極と各導電性セパレータ板との接触面積当たり、 $1 \text{ kgf/cm}^2 \sim 20 \text{ kgf/cm}^2$ の範囲内の締結圧力を燃料電池に印加する、あるいは (2) ガス拡散層を高分子電解質膜の上に配置する前に、予め、ガス拡散層の表面を加熱することにより、炭素繊維

[続葉有]



WO 03/081700 A1



府 相楽郡精華町 精華台 4-2 5-1 3 Kyoto (JP).
武部 安男 (TAKEBE,Yasuo) [JP/JP]; 〒611-0002 京
都府 宇治市 木幡東中 1 6-2 Kyoto (JP). 酒井 修
(SAKAI,Osamu) [JP/JP]; 〒570-0039 大阪府 守口市 橋
波西之町 1-8-2 0-4 0 2 Osaka (JP). 古佐小 慎也
(KOSAKO,Shinya) [JP/JP]; 〒657-0015 兵庫県 神戸市
灘区篠原伯母野山町 2-3-1 C 5 0 2 Hyogo (JP).
与那嶺 毅 (YONAMINE,Takeshi) [JP/JP]; 〒565-0842
大阪府 吹田市 千里山東 4 丁目 4 3-1 1-1 1 3
Osaka (JP). 山内 将樹 (YAMAUCHI,Masaki) [JP/JP];
〒573-0047 大阪府 枚方市 山之上 5 丁目 3 8-1 7
Osaka (JP). 菅原 靖 (SUGAWARA,Yasushi) [JP/JP]; 〒
577-0056 大阪府 東大阪市 長堂 1-1 1-9-1 3 0 1
Osaka (JP). 森田 純司 (MORITA,Junji) [JP/JP]; 〒
570-0031 大阪府 守口市 橋波東之町 1-4-2 5 クリ
スタルハイツ 2 号室 Osaka (JP).

(74) 代理人: 石井 和郎, 外(ISHII,Kazuo et al.); 〒541-0041
大阪府 大阪市 中央区北浜 2 丁目 3 番 6 号 北浜山本
ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

電解質膜電極接合体、それを用いた燃料電池、およびその製造方法

技術分野

本発明は、燃料として純水素、あるいはメタノールもしくは化石燃料からの改質水素、またはメタノール、エタノール、ジメチルエーテルなどの液体燃料を直接用い、空気や酸素を酸化剤とする民生用コジェネレーションや移動体用の発電器として有用な高分子電解質型高分子電解質型燃料電池用の電解質膜電極接合体、それを用いた燃料電池、およびその製造方法に関する。

背景技術

高分子電解質型燃料電池は、水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜を電解質として用い、水素などの燃料ガスと空気などの酸化ガスを白金などの触媒層を有するガス拡散電極によって電気化学的に反応させるもので、電気と熱とを同時に発生させるものである。

高分子電解質膜の両面には白金系の金属触媒を担持したカーボン粉末とそれを被覆するように混合する高分子電解質とを主成分とする触媒反応層を密着して配置する。さらに触媒層の外面には、ガス透過性と導電性を兼ね備えた一对のガス拡散層をこれに密着して配置する。このガス拡散層と触媒反応層によりガス拡散電極を構成する。ガス拡散電極の外側には、高分子電解質膜とガス拡散電極で構成された電極電解質膜接合体（以下、MEA）を機械的に固定するとともに、隣接するMEA同士を互いに電氣的に直列に接続し、さらに電極に反応ガスを供給しかつ反応により発生した水や余剰のガスを運び去るためのガス流路を設けた導

電性セパレータ板を配置する。ガス流路はセパレータ板と別に設けることもできるが、セパレータ板の表面に溝を設けてガス流路とする方式が一般的である。

セパレータ板の他方の面には、電池温度を一定に保つための冷却水を循環させる冷却流路が設けられる。このように冷却水を循環させることにより、反応により発生した熱エネルギーは、温水などの形で利用することができる。これらの反応ガスおよび冷却水の供給排出のためには、マニホールドと呼ばれる通路が設けられる。

電極の周縁部には、それぞれ対極へのガス漏れあるいは外部へのガスの漏れを防止するために、シール機能を有するガスケットが設けられる。また、電池全体を恒常的に締め付けるために、通常、多数の単電池を一方方向に積み重ね、その両端にそれぞれ端板を配置し、その2つの端板の間を、締結用部材を用いて固定する。

この種の燃料電池のガス拡散電極は、主に次の三つの機能を有する。その第一は、ガス拡散層の外面に形成されたガス流路から触媒層中の触媒へ均一に燃料ガスまたは酸化剤ガスを供給するために、反応ガスを拡散する機能である。第二は、触媒層で反応により生成した水を速やかにガス流路に排出する機能である。第三は、反応に必要もしくは生成される電子を導電する機能である。

従って、ガス拡散層には、高いガス透過性、水排出透過性、および電子導電性が要求される。従来一般的な技術として、ガス透過能は、ガス拡散層の基材を多孔質構造とすることにより付与されてきた。水排出透過能は、フッ素樹脂で代表される撥水性の高分子などをガス拡散層中に分散することにより付与され、これによって水の詰まり（フラッディング）が抑制されてきた。電子導電性は、カーボン繊維や金属繊維、炭素微粉末などの電子導電性材料でガス拡散層を構成することにより付与

されてきた。

現在、ガス拡散層は、主に3種類のものが使用されている。1つはカーボンペーパーと呼ばれるもの、2つ目はカーボנקロス（織布）と呼ばれるもの、3つ目はカーボンフェルト（不織布）と呼ばれるものである。

カーボンペーパーは、炭素繊維をシート状にしたものであり、適度な硬度を持つため、所定の締結圧で締結されている燃料電池では、セパレータ板のガス流路への基材のたれ込みが無く、圧力損失の少なさから設計が容易とされ、採用されていた。しかし、炭素繊維がランダムに配向されているため、気孔率の制御が難しく、フラッディングが起こりやすい。また、シート状であるため、巻物としての連続生産が困難であることから、製造コストを抑えることが課題である。

カーボנקロスは、繊維が一定方向に配列されているため、気孔率の制御が比較的容易に行えるため、高加湿された反応ガスを供給して運転する際、フラッディングを引き起こしにくい特徴を有する。また、カーボנקロスは、織布であることから、柔軟性があり、連続ものとして生産が可能であるため、製造コストの点でも有利である。カーボンフェルトは、製造コストが最も低く抑えられることが明らかであるため、将来が有望視されている。しかし、現時点では信頼性に問題があり、その点の改良が急がれているのが現状である。これらの点から、現時点ではカーボנקロスが信頼性、量産性および高加湿運転性能の点で優位である。

燃料電池用ガス拡散層の基材としてのカーボנקロスは、上述の通り長所もあるが短所も大きい。カーボנקロスは、織物であるため面内での厚みの凹凸は避けられない。高性能化のために、薄膜化を目指す高分子形燃料電池では、特にカーボנקロスの炭素繊維が高分子電解質膜へ突き刺さることによる微小ショートが発生し、電圧の低下を招いている。また、この微小ショートにより、電極内で水素と酸素の反応により燃焼

反応が起こり、高分子電解質膜の劣化による信頼性の低下も引き起こしている。

これらの問題に対して、従来技術、例えば特開平 1 0 - 2 6 1 4 2 1 に記載されている技術においては、カーボнкросの面上に撥水層を形成する際に、撥水層の一部をカーボнкросの表面から内部にかけてしみ込ませるが、全部をしみ込ませないようにしている。すなわち、そのカーボнкросの表面上の撥水層により、カーボнкросの凹凸をならすという技術である。しかしながら、その従来技術は、上記のよう微小ショート抑制という技術思想を教示していない。

さらに、他の従来技術、例えば特開 2 0 0 1 - 8 5 0 1 9 に記載されている技術においては、カーボнкросの表面に撥水層を形成した後にホットプレスを施すことにより、カーボнкросの表面の凹凸を平坦化させ、それにより微小ショートを抑制しようと試みている。

しかしながら、これらの従来技術は、いずれもカーボнкрос素材そのものに対する対策ではない。すなわち、カーボнкросそのものの表面凹凸を抑制するのではなく、撥水層の平滑化、あるいは撥水層を含めたガス拡散層基材全体を平滑化しようとするものである。そのため、これらの従来技術では、平滑化あるいは微小ショート抑制に限界があり、さらに製造工程も複雑になり、製造コストを高くしてしまう。

またさらに、凹凸だけではなく、ガス拡散基材上に存在する毛羽立ちも微小ショートの原因となっていた。

発明の開示

本発明は、これら従来の課題を解決し、炭素繊維が高分子電解質膜に突き刺さることに起因する微小ショートの抑制された、信頼性の高い高分子電解質型燃料電池を与える電解質膜電極接合体 (MEA) を提供する

ことを目的とする。

この目的を達成するための本発明の第1の観点に基づくMEAは、水素イオン伝導性高分子電解質膜、および前記高分子電解質膜を挟む一対の電極からなるMEAであって、前記電極が高分子電解質膜に接合された触媒層およびガス拡散層を具備し、前記ガス拡散層が炭素繊維からなる経糸と緯糸による織布からなり、前記経糸と緯糸が交差する組織点の隣り合う間隔Xと前記織布の厚みYが式：

$$1.4 \leq X/Y \leq 3.5$$

を満たすものである。

本発明のこの第1の観点によれば、織布の厚みYよりも組織点の隣り合う間隔Xを1.4倍以上大きくすることにより、基材表面の凹凸を低減させる効果を得る。これにより、織布の炭素繊維が高分子電解質膜へ突き刺さることに起因する微小ショートを抑制することができ、最終的な燃料電池の特性を向上させる。ただし、Yに対しXを3.5倍より大きくし過ぎると、集電体としての基材の導電性が低下するため電圧低下を招き好ましくない。一方、1.4倍よりも小さくなると、基材表面の凹凸を低減させる効果が期待しにくくなる。

この第1の観点において、経糸の高さA、幅Bと、緯糸の高さC、幅Dが $0.2 \leq A/B \leq 0.4$ かつ $0.1 \leq C/D \leq 0.4$ を満たすことが好ましい。この条件により、経糸および緯糸を面方向に広い楕円とすることができるため、基材表面の凹凸を低減させる効果が高く、それにより高分子電解質膜への繊維の突き刺さりを、より抑制できる。ただし、上記各比率が0.4を超えると、求める低減効果が減り、さらに経糸間間隔、あるいは緯糸間間隔が、最終的な燃料電池の集電に偏りを生じせしめる程に大きくなる傾向を生じせしめる。一方、A/Bを0.2よりも小さくすると、経糸が弱くなり過ぎることにより、充分なる強さを持

つ織布を作製することが困難になる。また、 C/D が 0.1 よりも小さくなると、糸がばらけることにより、織布の表面が荒れ、そのため燃料電池の集電能力が低下する傾向、また、織布と触媒層との接触抵抗の増大、織布とセパレータ板との接触抵抗の増大、および織布内の電気抵抗の増大により、電池電圧が低下する傾向になる。

また、第1の観点において、連続した経糸に垂直に配置される緯糸の高さ C 、幅 D が $0.1 \leq C/D \leq 0.3$ を満たすことが好ましい。連続した、典型的にはフープ状クロスにおいて、強度が要求される経糸に対し、強度をあまり要求されない緯糸の織りを粗くすることにより、基材全体としての表面凹凸を低減と、高分子電解質膜への繊維の突き刺さり^ぶを、より抑制できる。

さらに、第1の観点において、前記基材が、前記触媒層側の表面に、炭素微粉末と撥水性樹脂からなる撥水層を有し、その撥水層の厚みが $1 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましい。基材の表面に導電性があり、かつ、撥水性を保持した層を設けることにより、高分子電解質膜と電極を接合した際の高分子電解質膜と基材との距離を遠ざける効果とを有する。さらに、電極表面に繊維が現れることを抑制することができるために、高分子電解質膜への繊維の突き刺さりを抑制できる。撥水層の厚みは微小ショート低減の目的からは、厚ければ厚いほど効果があるが、厚すぎると、抵抗が増大するため性能の低下を招くため、 $50 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。逆に、 $1 \mu\text{m}$ よりも薄すぎると、高分子電解質膜への炭素繊維の突き刺さりを抑制しにくくなる。これらの点から、さらに好ましい厚さの範囲は $20 \mu\text{m}$ から $30 \mu\text{m}$ の間である。

さらに、第1の観点において、前記高分子電解質膜の厚みが $9 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましい。これにより、高分子電解質膜と電極を接合した際の正極側の基材と負極側の基材の距離を遠ざける効果が生じ、そ

の結果、微小ショートによる性能の低下を抑制することができる。ただし、 $50\text{ }\mu\text{m}$ よりも厚いと、イオン伝導抵抗が増大するため、イオン伝導性が低下し、そのため、電池電圧が低下する。さらに、そのような厚い高分子電解質膜の場合は、水の拡散抵抗が増大するため、高分子電解質膜内の水の量のバランスが崩れ、濡れすぎ、あるいは乾きすぎが生ずる傾向がある。これを防ごうとすると、燃料電池の運転時に、複雑な制御方法で、高分子電解質膜の濡れ状態を制御しなければならなくなる。一方、 $9\text{ }\mu\text{m}$ よりも薄くなると、両電極側の基材を遠ざける効果が期待しにくくなる。

またさらに、第1の観点において、前記触媒層の厚みが $1\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。これにより、高分子電解質膜と電極を接合した際の高分子電解質膜と基材との距離を遠ざける効果を有し、高分子電解質膜への繊維の突き刺しを抑制できる。ただし、 $30\text{ }\mu\text{m}$ よりも厚いと、ガス拡散性が低下し、そのため電池電圧が低下する。さらに、イオン伝導性も低下し、そのための電池電圧低下も起こる。一方、 $1\text{ }\mu\text{m}$ よりも薄くなると、高分子電解質膜と基材との距離を遠ざける効果が期待しにくくなる。

本発明の第2の観点に基づく高分子電解質型燃料電池は、(1) 前記第1の観点に基づくMEA、すなわち、水素イオン伝導性高分子電解質膜、および前記高分子電解質膜を挟む一对の電極からなるMEAであって、前記電極が高分子電解質膜に接合された触媒層およびガス拡散層を具備し、前記ガス拡散層が炭素繊維からなる経糸と緯糸による織布からなり、前記経糸と緯糸が交差する組織点の隣り合う間隔 X と前記織布の厚み Y が式

$$1.4 \leq X/Y \leq 3.5$$

を満たすMEAと、(2) 前記MEAの前記ガス拡散層に接して前記M

MEAを挟持し、前記ガス拡散層に接する面上にガス流路を有する導電性セパレータ板一対とを具備するものであって、(3) 前記各電極と前記各導電性セパレータ板との接触面積当たり、 $1 \sim 20 \text{ kg f / cm}^2$ の範囲内の締結圧力が印加されている。この締結圧力を 20 kg f / cm^2 以下に抑制することによって、ガス拡散層基材の繊維が高分子電解質膜へ突き刺さることを抑えることができる。ただし、締結圧力を 1 kg f / cm^2 よりも小さくすると、接触抵抗値が上昇し過ぎるため好ましくない。

本発明の第3の観点に基づくMEAの製造方法は、水素イオン伝導性高分子電解質膜の上に、触媒層と前記ガス拡散層とからなる電極の一対をそれぞれの前記触媒層が前記高分子電解質膜に接するように配置することにより、前記高分子電解質膜を前記電極の一対で挟持させてMEAを製造するにあたり、前記ガス拡散層を前記高分子電解質膜の上に配置する前に、予め、前記ガス拡散層の表面を加熱することにより、前記炭素繊維の非平滑表面を平滑化するものである。加熱方法としては、バーナーなどによる火炎の放射、レーザーの照射、輻射ヒーターなどが好適である。ガス拡散層基材表面をこの予備平滑化処理をすることにより、炭素繊維の繊維骨格は傷つけることなく、炭素繊維の毛羽立ちや不規則な突起部を酸化し、消失させることができ、それにより上記のような微小ショートを抑制できる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施形態における、MEAを用いた高分子電解質型燃料電池の基本構成を示す模式的断面図である。

図2A、図2B、図2Cは、本発明の実施形態において、MEAのガス拡散層に用いることができる織布のうち、それぞれ平織、斜文織、朱子織の基本構成を示す模式的な一部断面の平面図である。

図 3 A、図 3 B は、本発明の実施形態における、M E A のガス拡散層に用いることができる平織織布をより大きく示し、図 3 A は、経糸の長さ方向に垂直な面で切った断面図であり、図 3 B は、緯糸の長さ方向に垂直な面で切った断面図である。

図 4 A、図 4 B は、本発明の実施形態における、M E A のガス拡散層に用いることができる他の平織織布を示し、図 4 A は、経糸の長さ方向に垂直な面で切った模式的断面図であり、図 4 B は、緯糸の長さ方向に垂直な面で切った断面図である。

図 5 は、本発明の実施例および比較例における高分子電解質型燃料電池についての、 X/Y 値と電池電圧およびオープン電池電圧との関係を示す特性図である。

図 6 は、本発明の実施例および比較例における高分子電解質型燃料電池についての、 A/B 値と電池電圧およびオープン電池電圧との関係を示す特性図である。

図 7 は、本発明の実施例および比較例における高分子電解質型燃料電池についての、 C/D 値と電池電圧およびオープン電池電圧との関係を示す特性図である。

図 8 は、本発明の実施例および比較例における、ガス拡散層に対する表面平滑化処理を含む処理工程を示す模式的系統図である。

図 9 は、本発明の実施例および比較例における高分子電解質型燃料電池についての、電流密度と電池電圧との関係を示す特性図である。

図 10 は、本発明の実施例および比較例における高分子電解質型燃料電池の連続運転試験に基づく、経過時間と電池電圧との関係を示す特性図である。

発明を実施するための最良の形態

まず、本発明の本実施形態として用いることができる、高分子電解質

型燃料電池の一例として単電池の基本構成を、以下図 1 を参照しながら記載する。

図 1 において、11 は水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜を表す。この電解質膜 11 の両面には、白金族金属触媒を担持したカーボン粉末を主成分とする触媒層 12 a、12 b が、ホットプレスなどにより密着して配置されている。触媒層 12 a、12 b の外面には、通気性と導電性を兼ね備えた一对のガス拡散層 13 a、13 b が、ホットプレス等により触媒層に密着して配置されている。このガス拡散層 13 a、13 b と触媒層 12 a、12 b とにより、一对の電極 14 a、14 b が構成される。電極 14 a、14 b の外側には一对の導電性セパレータ板 16 a、16 b が配置されている。導電性セパレータ板 16 a、16 b は、高分子電解質膜 11 と、これを挟む一对の電極 14 a、14 b とからなる電解質膜電極接合体 (MEA) を機械的に固定するとともに、隣接する MEA 同士を互いに電氣的に直列に接続する。導電性セパレータ板 16 a、16 b は、さらに電極に反応ガスを供給し、かつ反応により発生したガスや余剰のガスを運び去るためのガス流路 17 a、17 b を電極と対向する面に有する。

セパレータ板 16 a、16 b の他方の面には、電池温度を一定に保つための冷却水を循環させる冷却流路 18 a、18 b が設けられる。このように冷却水を循環させることにより、反応により発生した熱エネルギーは、温水などの形で利用することができる。また、図示していないが、ガスおよび冷却水を外部から導入し、最終的に外部に排出するためには、マニホールドと呼ばれる通路が必要である。電池スタックの外部に設けられる外部マニホールド型のものもあるが、反応ガスの供給孔および排出孔、並びに冷却水の供給孔および排出孔を積層電池内部に確保した、すなわち各導電性セパレータ板等にマニホールド用の孔を設け、それら

の孔をマニホールドとして連結されてなる、いわゆる内部マニホールド型が一般的である。

電極 1 4 a、1 4 b の周縁部、すなわちガス流路の周縁部には、それぞれ対極へのガス漏れあるいは外部へのガス漏れを防止するために、シール機能を有するガスケット 1 5 a、1 5 b が設けられる。同様に、各マニホールド孔の周縁部にも、さらには、冷却水流路の周縁部にもガスケットが設けられる。ガスケットとしては、Ｏリング、ゴム状シート、弾性樹脂と剛性樹脂との複合シートなどが用いられる。M E A の取り扱い性の観点から、ある程度剛性を有する複合材系のガスケットを M E A と一体化させることが多い。なお、上記のような高分子電解質型燃料電池スタックでは、バイポーラ板等の構成部品の電氣的接触抵抗を低減するため、電池全体を恒常的に締め付けることが必要である。このためには、単電池の上下両端に（あるいは実際の燃料電池では、多数の単電池を一方向に積み重ね、その上下両端に）、それぞれ絶縁板と端板を配置し、その 2 つの端板の間を、締結用部材を用いて締結圧力を印加して固定することが効果的である。締め付け方式としては、単電池を面内でできるだけ均一に締め付ける、単電池の面内に均一な締結圧力を印加することが望ましい。機械的強度の観点から、端板等の締結用部材にはステンレス鋼などの金属材料が通常用いられる。

なお、後述の実施例における実験においては、上記の単電池を用い、図 1 の上下両端に各一枚の導電性セパレータ板を、それぞれ追加して配置することにより、その各追加された導電性セパレータ板と図示されている導電性セパレータ板 1 6 a、1 6 b との各組み合わせにより冷却水流路 1 8 a、1 8 b に冷却水を流すように冷却水ユニットを構成した。また、ガス流路 1 7 a、1 7 b には、反応ガス、すなわち燃料ガスおよび酸化剤ガスを供給するように構成した。さらに、単電池の締結のため

には、実験においては、上記追加した導電性セパレータ板のさらに外側に、それぞれリジッドな絶縁板を載せた。そして、それら複数の絶縁板と、複数の導電性セパレータ板と、MEAとで構成した積層体をプレス機で挟持し、そのプレス機で圧力をその単電池、すなわちMEAに印加した。この圧力は、上記の締結用部材を用いて印加する締結圧力と同義である。すなわち、締結圧力と表現することもできる。

燃料電池におけるガス拡散層に求められる機能は、セパレータ板のガス流路を通じて供給される反応ガスを触媒層全面にくまなく供給することである。セパレータ板には、ガスの入口側マニホールド孔から出口側マニホールド孔へ並行する複数本の溝で構成されたガス流路設けられ、そのガス流路を反応ガスが流れる。また、ガス拡散層は、前記の溝と溝の間のリブ部分でセパレータと接し、そこから集電される。すなわち、ガス拡散層は、セパレータ板に形成された溝に沿って流れる反応ガスの流れは損なわず、かつ、セパレータ板のリブと接触している部分では、ガス流路と接していない触媒層部分へ反応ガスを拡散することが求められる。従って、ガス拡散層内におけるガス拡散層の面方向のガス拡散性と、その面方向に垂直方向へのガス拡散性とのバランスも重要である。

また、ガス拡散層の基材は、リブと接触している部分の面積は大きければ大きいほど接触抵抗が低減できて有利である。このため基材のカーボクロスは、その織りが緩いほど、電池締結圧力のもとでの柔軟性に富み好ましい。さらに、クロスを構成する繊維の束は、緩い撚りを掛けると、得られるクロスは柔軟性に富み有効である。また、繊維の束は、多ければ多いほどカーボクロスの厚みが増す。このため、本来セパレータ板の溝に従って流れる反応ガスが、ガス拡散層内を多く流れてしまい、電極の隅々までガスが供給されるように溝を配列しているセパレータ板の効果が失われる場合がある。そのため、繊維の束、撚りの強さお

よび織りは、量産時の引張強度が確保できる程度の強度があれば、少なく、緩くする方が好ましい。また、ガス拡散層内で、面方向に反応ガスが流れるよりも、セパレータ板のガス流路に沿って反応ガスが流れる方が、電極全面に理想的に反応ガスが送れるので、好ましい。従って、ガス拡散層内の面方向には、ある程度の反応ガスが流れる程度に薄い方が好ましく、カーボンクロスの繊維径は小さい方が好ましい。

なお、上記の記載の中で、セパレータ板のリブ部とガス拡散層との間の接触面積に関する記載がある。ガス拡散層は電極の一部でもあるため、この接触面積は、換言すれば、セパレータ板と電極との接触面積と表現することもできる。

[I] ガス拡散層構成を主要ポイントとする実施形態

上記事項も考慮し、本発明においては前記ガス拡散層が、炭素繊維からなる経糸と緯糸による織布からなり、前記経糸と緯糸が交差する組織点の隣り合う間隔 X と組織点の厚み Y が式 $1. 4 \leq X/Y \leq 3.5$ を満たすことをポイントである。さらに、経糸の高さ A 、幅 B と、緯糸の高さ C 、幅 D が $0.2 \leq A/B \leq 0.4$ かつ $0.1 \leq C/D \leq 0.4$ を満たすことが好ましい。これらの条件について、以下、図2A、図2B、図2C、図3A、図3B、図4Aおよび図4Bを参照して記載する。

図2A、図2B、図2Cは、本実施形態において、MEAのガス拡散層に用いることができる織布のうち、それぞれ平織、斜文織、朱子織の基本構成を示す模式的な一部断面の平面図である。

図2Aは、その上部に、経糸21aおよび緯糸22aによる平織織布の平面図を示し、下部に、上部の平面図と対応させ、経糸の長さ方向に垂直な面で切った断面図を示す。図示されているように、経糸と緯糸とが交差する部分は、略矩形の面であるが、前記組織点は、その略矩形の

中心点である。図 2 A においては、その組織間の前記隣り合う間隔 X については、隣り合う経糸間での組織点間隔、すなわち、同一の緯糸上の組織点間隔を $X a 1$ で示し、隣り合う緯糸間での組織点間隔、すなわち、同一の経糸上の組織点間隔を $X a 2$ で示している。また、織布の厚さを $Y a$ で示している。

同様に、図 2 B は、その上部に、経糸 2 1 b および緯糸 2 2 b による斜文織織布の平面図を示し、下部に、上部の平面図と対応させ、経糸の長さ方向に垂直な面で切った断面図を示す。図示されているように、経糸と緯糸とが交差する部分は、略矩形の面であるが、前記組織点は、その略矩形の中心点である。図 2 B においては、その組織間の前記隣り合う間隔 X については、隣り合う経糸間での組織点間隔、すなわち、同一の緯糸上の組織点間隔は $X b 1$ 、隣り合う緯糸間での組織点間隔、すなわち、同一の経糸上の組織点間隔は $X b 2$ 、織布の厚さは $Y b$ である。

さらに、図 2 C は、その上部に、経糸 2 1 c および緯糸 2 2 c による朱子織織布の平面図を示し、下部に、上部の平面図と対応させ、経糸の長さ方向に垂直な面で切った断面図を示す。図示されているように、経糸と緯糸とが交差する部分は、略矩形の面であるが、前記組織点は、その略矩形の中心点である。図 2 C においては、その組織間の前記隣り合う間隔 X については、隣り合う経糸間での組織点間隔、すなわち、同一の緯糸上の組織点間隔は $X c 1$ 、隣り合う緯糸間での組織点間隔、すなわち、同一の経糸上の組織点間隔は $X c 2$ 、織布の厚さは $Y c$ である。

図 2 A、図 2 B、図 2 C に共通して、図面からはわからないが、各経糸および各緯糸は、多数の細繊維を撚り合わせて繊維束にしたものである。これらの図においては、その繊維束が一束の場合を示している。

次に、図 3 A、図 3 B は、本発明の実施形態における、MEA のガス拡散層に用いることができる平織織布の断面をより大きく示した模式的

断面図であり、図 3 A は、経糸の長さ方向に垂直な面で切った断面図であり、図 3 B は、緯糸の長さ方向に垂直な面で切った断面図である。図 3 A、図 3 B は、図 2 A と同様な、経糸 3 1 および緯糸 3 2 による平織織布の断面図であるが、本発明のポイントの 1 つである組織点間隔 X 、織布の厚さ Y 、経糸の高さ A 、幅 B 、および緯糸の高さ C 、幅 D を説明するための図である。なお、これらの経糸 3 1 および緯糸 3 2 も、それぞれ多数の細繊維を撚って一束にしたものを用いている例を示している。

図示されているように、経糸 3 1 と緯糸 3 2 とが交差する部分の中心である組織点の間隔は、隣り合う経糸間で X_1 、隣り合う緯糸間で X_2 である。これらの組織点間隔 X_1 と X_2 とは、等しくても異なっても良い。いずれの場合でも、条件として $1.4 \leq X_1 / Y \leq 3.5$ 、 $1.4 \leq X_2 / Y \leq 3.5$ を満たせば良い。これは、図 2 A、図 2 B、図 2 C においても同様であって、 $1.4 \leq X_{a1} / Y_a \leq 3.5$ 、また $1.4 \leq X_{a2} / Y_a \leq 3.5$ 、また $1.4 \leq X_{b1} / Y_b \leq 3.5$ 、 $1.4 \leq X_{b2} / Y_b \leq 3.5$ 、また $1.4 \leq X_{c1} / Y_c \leq 3.5$ 、 $1.4 \leq X_{c2} / Y_c \leq 3.5$ を満たせば良い。

また、図 3 A、図 3 B において、経糸 3 1 の高さ A 、幅 B 、および緯糸 3 2 の高さ C 、幅 D については、 $0.2 \leq A / B \leq 0.4$ かつ $0.1 \leq C / D \leq 0.4$ を満たすことが好ましい。ここで、 A と C は等しくても異なっても良い。同様に、 B と D とが等しくても異なっても良い。さらに、 A / B 値と C / D 値とが等しくても異なっても良い。

以上の図面では、各経糸および緯糸として、一束の繊維束を用いた例を示したが、一束の場合に限らず、複数束を撚って用いた場合でも本実施形態、すなわち本発明に用いることができる。その一例として、2 束撚り糸を経糸および緯糸に用いる例を示しているのが、以下記載する図 4 A、図 4 B である。

図 4 A、図 4 B は、本発明の実施形態における、M E A のガス拡散層に用いることができる他の平織織布を示し、図 4 A は、経糸の長さ方向に垂直な面で切った模式的断面図であって、図 4 B は、緯糸の長さ方向に垂直な面で切った断面図である。図示されているように、経糸 4 1 と緯糸 4 2 とが交差する部分の中心である組織点の間隔は、隣り合う経糸間では $X 1$ 、隣り合う緯糸間では $X 2$ である。これらの組織点間隔 $X 1$ と $X 2$ とは、等しくても異なっても良い。いずれの場合においても、 $1.4 \leq X 1 / Y \leq 3.5$ 、 $1.4 \leq X 2 / Y \leq 3.5$ を満たせば良い。また、図 4 A、図 4 B において、経糸 4 1 の高さ A 、幅 B 、および緯糸 4 2 の高さ C 、幅 D については、 $0.2 \leq A / B \leq 0.4$ および $0.1 \leq C / D \leq 0.4$ を満たすことが好ましい。ここで、 A と C は等しくても異なっても良い。同様に、 B と D とが等しくても異なっても良い。さらに、 A / B 値と C / D 値とが等しくても異なっても良い。

さらに、図示はしていないが、必要に応じて各糸を作製するための繊維束は 3 束以上にすることも可能である。また、経糸の束数と緯糸の束数を異ならせることも可能である。

以上の記載では、織布が平織の場合を中心に説明した。また、後述の実施例でも平織織布を用いて実験している。しかし、図 2 B、図 2 C に示したような斜文織あるいは朱子織を用いても、上記の本発明の要求する条件、あるいは好ましい条件を満たしている限り、本発明に基づく目的あるいは好ましい結果が得られる。

なお、炭素繊維から成る織布、すなわちカーボנקロスを構成する炭素繊維としては、PAN 系、ピッチ系、フェノール系、レーヨン系等がある。この中で、PAN 系炭素繊維が、強度が高く、ピッチ系等と比較して剛性が低い。さらに、不純物が少ないため導電性も高い。以上の理由から、PAN 系が好ましい。ピッチ系は、導電性が高いため、集電体

としての効果は高いものと期待される。しかし、剛性が高く、固体高分子電解質膜への繊維の突き刺さりを抑えるという点でPAN系に劣る。フェノール系は、アモルファスになりやすく、焼成時の生産性が高くなり、製造コストが高くなるという点でPAN系に劣る。レーヨン系は、強度が強くなり、耐久性に難点がある。織布として扱うには、樹脂添加による補強するが通常必要であり、この樹脂の影響により、電気抵抗値が他の材料と比較して大きくなる傾向にある。

次に、そのような織布のための炭素繊維を得るために、原料繊維を炭素化する際の焼成温度は1000℃以上であることが低抵抗化の点で好ましい。さらには1500℃以上で黒鉛化された炭素繊維であることが好ましい。

本発明は、高分子電解質膜への炭素繊維の突き刺さりによる微小ショートを抑制するものであり、高分子電解質膜の厚みが薄ければ薄いほどその効果は高く、特に、高分子電解質膜の厚みは30μm以下のものに非常に効果がある。また、高分子電解質膜の厚みと同様に触媒層の厚みによる影響も大きく、特に厚みによる抵抗成分でのロスを抑えるために、近年薄膜化された触媒層で効果が大きく現れる。さらに、微小ショート対策としてはガス拡散層の基材上に撥水層を設けることが好ましく、炭素繊維がガス拡散層表面から見えない程度の厚さに撥水層を設けることが好ましい。しかし、撥水層の厚みが厚すぎると、ガス拡散性の低下や、抵抗値増大による電圧低下を引き起こす。撥水層の厚みは、基材上に形成された厚みが1～50μmであることが好ましい。

[II]ガス拡散層表面の予備平滑化処理を主要ポイントとする実施形態

次に、本発明の他の観点に基づく実施形態を説明する。

本実施形態は、高分子電解質型燃料電池のMEAに用いられ、炭素繊維を主な構成要素とするガス拡散層基材に対してあらかじめ表面を適当

な加熱方法で加熱処理することにポイントがある。この加熱処理により、炭素繊維の毛羽立ちや不規則な突起部、すなわち、ガス拡散層の非平滑表面を平滑化することにより、圧着や熱圧着を施すMEA接合時における両極間の微小ショート、すわわち物理的短絡を抑制することを特徴とする。また、燃料電池スタックに締結圧力が加えられることにより発生する微小ショートについても、同様に、抑制することができる。

この加熱方法としては、バーナなどによる火炎の放射、レーザーの照射、輻射ヒータなどが好適であるが、それ以外の加熱方法でも、ガス拡散層の予備平滑化処理に効果があるものがある。

さらに、この加熱による平滑化処理により炭素繊維を主原料とするガス拡散層基材の表面を処理すると、炭素繊維表面の親水性官能基を除去する効果も同時に生ずる。これにより親水性官能基を除去された炭素繊維は撥水性を持ち、MEAの高分子電解質を保湿する性能や電池運転時に余剰となった生成水などの水分を安全かつ速やかに排出する性能が向上する。

本実施形態に基づく予備平滑化処理は、ガス拡散層基材が炭素繊維を主原料とするカーボンペーパー、カーボンクロス、カーボン不織布のいずれであっても、その効果を示す。

なお、ガス拡散層基材の片側の一面である触媒反応層側と、その裏側となる面であるセパレータ板側とを比較すると、本実施形態の予備平滑化処理は、触媒反応層側の片側一面に対してのみ行うことが望ましい。その理由は、ガス拡散層基材のセパレータ側の平滑化処理を行わないことにより、セパレータ側の炭素繊維の毛羽立ち等の非平滑化表面を残留させることができる。この残留した非平滑化表面が、電池スタックに組み込まれて積層、締結される時に、セパレータ板と接する面に介在して、ガス拡散層とセパレータ板間で生じる接触抵抗を低減することができる。

からである。

また、この加熱方法により毛羽立ち等を除去する平滑化処理工程は、ガス拡散層基材に撥水処理を施す工程や炭素粉体と撥水性樹脂を主成分とする導電性撥水層をガス拡散層基材上に形成する工程よりも以前に前処理として行うことが望ましい。

なお、本実施形態[II]に基づく技術は、上記実施形態[I]に基づく技術による作用効果をより高める作用効果があるが、必ずしも上記実施形態[I]に基づく技術を前提としなくても、他のガス拡散層構成を前提としても、その作用効果を発揮することができる。

以下、実施例を用いて本発明あるいは本実施形態を具体的に説明する。

[I]ガス拡散層構成を主要ポイントとする実施例

まず、本実施形態の内の、ガス拡散層構成を主要ポイントとする実施例群として、実施例1～3および比較例1を記載する。

実施例1

まず、太さ $7\mu\text{m}$ のポリアクリルニトリル(PAN)繊維を100本撚り合わせて束を作製し、さらにこれを2束用いてさらに撚りを掛けた糸を経糸および緯糸として用いて、図4A、図4bに模式的に示されているような平織織布を作製した。次いでこれを窒素雰囲気下 1500°C で6時間加熱し、黒鉛化させカーボンクロス、すなわちガス拡散層用基材を作製した。この基材を基本基材S1と称する。この得られたカーボンクロスの組織点の間隔Xは $600\mu\text{m}$ であり、厚みYは $280\mu\text{m}$ であった。すなわち、 X/Y は2.1であった。また、経糸および緯糸の高さAおよびCは $140\mu\text{m}$ 、幅BおよびDは $450\mu\text{m}$ であった。すなわち、 A/B および C/D は共に0.3であった。

次いで、ダイキン工業製のF E P（フルオロエチレンプロピレン、より詳細には、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体）の分散液（商品名ネオフロンND-1）の1重量部に水10重量部を加えることによりF E P分散液の希釈分散液を作製した。この希釈分散液中に、基本基材S 1を1分間浸漬させた。その基本基材S 1を同分散液から引き上げてから、60℃で30分乾燥させ、さらにその後280℃で1時間加熱して、基本基材S 1の表面に撥水性樹脂による表面処理を施した基材を得た。この得た基材をS 2と称する。撥水処理に使用した残りのF E P分散液中には、カーボクロス繊維のくずが確認できた。これは、主として、織布を切断した際に、その切断工程そのものにより織布から削り出された炭素繊維の切りくずである。この切りくずが上記のF E P希釈分散液中に洗い出されていたのである。

次に、アセチレンブラック5重量部とP T F E（ポリテトラフルオロエチレン）1重量部と水20重量部とを混合することにより、水性分散液を作製した。その分散液を、上記の得られた基材S 2の片側表面に、ドクターブレードを用いて塗工した後、60℃で1時間乾燥させ、さらに300℃で15分加熱して、ガス拡散層基材を作製した。このガス拡散層基材（G D L）をG 1と称する。この出来上がったガス拡散層基材G 1上に形成された撥水層の厚みは30 μ mであった。

次に、厚さ25 μ mの米国デュポン社製の高分子電解質膜（商品名N a f i o n 1 1 1）を用意した。一方、ライオン社製の炭素微粉末（商品名ケッチェンブラックEC）100重量部の上に白金触媒を100重量部担持させた触媒と、N a f i o n 1 1 1膜の高分子材料と同じ高分子材料であるパーフルオロスルホン酸樹脂100重量部とを混合し、この混合物を前記高分子電解質膜の両面上に塗工し、塗工膜を形成した。その塗工膜をさらに120℃の熱溶着により前記高分子電解質膜に接合

し、厚さ $20\ \mu\text{m}$ の触媒層をそれぞれ形成した。上記作製したガス拡散層基材 G 1 を 2 枚用意し、それら 2 枚のガス拡散層基材 G 1 を、前記作製した両触媒層の上に、各基材 G 1 の撥水層が各触媒層と接するように配置し、これらの積層体を 100°C で 3 分間ホットプレスすることにより接合し、電解質膜電極接合体 (MEA) を作製した。この作製したままの状態、積層方向に加圧力、すなわち、締結圧力が印加されていない MEA を M 1 と称する。

さらに、上記実施形態において、図 1 を参照して記載したように、この作製した MEA (M 1) を、その MEA の各ガス拡散層基材 G 1 と接する面に複数本のガス流路としての溝を備えたカーボン製の導電性セパレータ板を配置し、さらに上述したようにガスケット群も配置し、その 2 枚の導電性セパレータ板で MEA を挟み込んだ。またその各導電性セパレータ板の上に、冷却水ユニットを形成するための導電性セパレータ板を配置して単電池基本構成体を作製した。この単電池基本構成体の両側の冷却水ユニット用の各セパレータ板の上に、絶縁板を配置した。最後に、2 つの平滑な押圧面を有するプレス機を用意し次のようにプレス圧力を印加した。すなわち、上記単電池積層体上の両絶縁板に、前記プレス機の 2 つの平滑な押圧面が接するように、同プレス機で前記単電池積層体を挟持し、前記各セパレータ板のガス流路用溝間のリブ部と前記 MEA の前記各ガス拡散層基材 G 1 とが接する面積当たり $10\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧力が印加されるように、同プレス機でプレスすることにより、本実施例 1 に基づく試験用の燃料電池 F 1 を作製した。

このように作製した、本実施例に基づく燃料電池 F 1、それに用いた MEA (M 1)、それに用いたガス拡散層基材 G 1、それに用いた基材 S 2、それに用い冒頭に作製した基本基材 S 1 のそれぞれについて、いくつかの特性を測定した。それを以下記載する。

まず、微小ショート確認試験は次のように測定した。基本基材 S 1、基材 S 2、ガス拡散層基材 G 1 については、それらを各 2 枚用意し、その 2 枚で、例えば 2 枚の基材 S 1 で、上記と同じ厚さ $25\ \mu\text{m}$ の N a f i o n 1 1 1 高分子電解質膜を挟持させて本試験用 M E A を作製した。その本試験用 M E A 両外面に、2 枚の金メッキを施した銅製の金属板を配置し、さらにその両外面に 2 枚のリジッドな絶縁板を配置して本試験用の積層体を作製した。この各積層体を、前記プレス機で挟持し、 $10\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ の面圧力を印加し、この状態で、両金属板間に $200\ \text{mV}$ の直流電圧を印加することにより、両金属板間の抵抗値、すなわち本試験用 M E A の抵抗値を算出した。

また、M E A (M 1) の微小ショート確認試験は、それを直接、上記と同じ金メッキを施した銅製の金属板 2 枚で挟持し、その両外外面に 2 枚のリジッドな絶縁板を配置して、本試験用の積層体を作製した。その本紙兼用積層体に上記と同様に、プレス機で $10\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ の面圧力を印加し、両金属板間に $200\ \text{mV}$ の直流電圧を印加することにより、M E A (M 1) の抵抗値を算出した。

最後に、試験用燃料電池 F 1 については、その中の M E A の両面に接している 2 枚の導電性セパレータ板の間に直接、 $200\ \text{mV}$ の直流電圧を印加することにより、燃料電池 F 1 内の M E A の抵抗値を算出した。

なお、これらの $200\ \text{mV}$ 直流電圧印加による抵抗値算出は、各々次の通りの方法で行った。すなわち、 $200\ \text{mV}$ の直流電圧を印加した直後に M E A に流れる過渡電流は、M E A が有するイオン伝導性ため、当初は大電流である。そこで、そのイオン伝導の影響がなくなり、電流が定常状態になるのを待って、 $200\ \text{mV}$ 印加状態のままで電流値を測定した。十分な待ち時間として各測定では、電圧印加後 5 分の時点を選んだ。求める抵抗値 ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) は、印加した電圧値 ($200\ \text{mV}$)

を測定して得た電流値で除算し、さらに被測定MEAの面積（ガス拡散層基材の面積）乗算することにより得られる。

そのように、測定し算出することにより得られた各試験用MEAの抵抗値等を、後掲の表1中で実施例1の行に示す。

次に、試験用燃料電池F1について、信頼性評価のため、以下に記す単電池耐久性試験を行った。

すなわち、燃料電池F1の一方のガス拡散層基材側を燃料極として、それに純水素ガスを、他方のガス拡散層基材側を空気極として、それに空気をそれぞれ供給して次の条件下で、1000サイクルの運転－停止繰り返し試験を実施した。すなわち、電池温度を75℃に保ち、燃料ガス利用率を75%、空気利用率を40%、電流密度を 0.2 A/cm^2 に設定した。また、それぞれバブラーを通して、露点が75℃になるように加湿と加温をした燃料ガスと、露点が75℃になるように加湿と加温をした空気とを燃料電池F1に供給した。その状態で、水素－空気燃料電池として、燃料電池F1を3時間運転し、その後運転を1時間停止した。この3時間運転－1時間停止のサイクルを繰り返し行った。この信頼性評価試験に基づいて、1サイクル目の電流密度 0.2 A/cm^2 運転時の電池電圧と、1000サイクル目の電流密度 0.2 A/cm^2 運転時の電池電圧と、1サイクル目の運転開始前で、加湿・加温した燃料ガス・空気を供給した状態で、無負荷時のオープン電池電圧とを測定した。この測定結果を、後掲の表3中でF1の行に示す。

なお、ここで、1サイクル目の電池電圧、および1000サイクル目の電池電圧というのは、それぞれ、1サイクル目および1000サイクル目の3時間の運転において、最後の10分間、すなわち2時間50分～3時間の10分間、に継続して測定した電池電圧の平均値である。

以上、記載した実施例1に基づく基本基材S1を用いた試験用燃料電

池 F 1 の作製方法と同じ作製方法で、 X/Y 値を 1.4 ~ 3.5 の範囲で変化させ、また A/B 値および C/D 値も変化させて新たな 8 種類の基本基材 S 1 a ~ S 1 h を追加して作製した後、その基本基材を用いて 8 種類の試験用燃料電池 F 1 a ~ F 1 h を追加して作製し、それらの X/Y 値、 A/B 値、 C/D 値の変化が試験用燃料電池のオープン電池電圧、1 サイクル目の電池電圧、1000 サイクル目の電池電圧に与える影響を調べた。後掲の表 2 中の基本基材の欄の S 1 の行は、上記で作製した基本基材 S 1 に関する表 1 のデータを再掲したものであり、S 1 a ~ S 1 h の行は、それらの新たに作製した基本基材のデータを示したものである。さらに、表 3 中の試験用燃料電池の欄の F 1 a ~ F 1 h の行は、それらの新たに作製した試験用燃料電池のデータを示したものである。

比較例 1

実施例 1 において、基本基材 S 1 を作製した方法と同様な方法で、ただし、 X 、 Y 、 A 、 B 、 C 、 D の各値を異ならせて、本比較例 1 に基づく基本基材 C S 1 を作製した。この基本基材 C S 1 については、得られたカーボンクロスの組織点の間隔 X は $400\text{ }\mu\text{m}$ 、厚み Y は $320\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、経糸および緯糸の高さ A および C は $160\text{ }\mu\text{m}$ 、幅 B および D は、それぞれ $380\text{ }\mu\text{m}$ であった。即ち、 X/Y 値は 1.3、 A/B 値および C/D 値は 0.4 であった。

次いで、実施例 1 と同様の作成方法で、撥水性樹脂による表面処理を施した基材 C S 2、その基材 C S 2 を用いたガス拡散層基材 C G 1、そのガス拡散層基材 C G 1 を用いた M E A (C M 1)、ならびにその M E A (C M 1) を用いた試験用燃料電池 C F 1 を本比較例の第 1 サンプル群として作製した。

これらの第1サンプル群について、実施例1で行ったのと同様に、抵抗値測定、電池電圧測定を行った。それらの結果を、表1中の比較例1の行および表3中のCF1の行に示す。

以上、記載した比較例1に基づく基本基材CS1を用いた試験用燃料電池CF1の作製方法と同じ作製方法で、X/Y値、A/B値およびC/D値を変化させて、新たな3種類の比較例としての基本基材CS1a、CS1b、CS1cを追加して作製した後、それらの基本基材を用いて3種類の新たな試験用燃料電池CF1a、CF1b、CF1cを第2サンプル群として作製し、それらのX/Y値、A/B値、C/D値の変化が試験用燃料電池のオープン電池電圧、1サイクル目の電池電圧、および1000サイクル目の電池電圧に与える影響を調べた。表2中の基本基材の欄のCS1の行は上記作製した基本基材CS1に関する表1中のデータを再掲したものであり、CS1a、CS1b、CS1cの行は、それらの新たに作製した基本基材のデータを示したものである。さらに、表3中の試験用燃料電池の欄のCF1a、CF1b、CF1cの行は、それらの新たに作製した試験用燃料電池のデータを示したものである。

実施例2

本実施例では、実施例1と同様な作製方法で、ただし実施例1における平織織布を変えて、すなわち、2束撚り合わせた経糸と、1束の緯糸とによる平織織布に変えて、基材、試験用燃料電池等を以下に記載するように作製した。

まず、太さ15 μ mのPAN繊維を100本撚り合わせて束を作製し、さらにこれを2束用いてさらに撚りを掛けた経糸を用意した。次に、太さ15 μ mのPAN繊維を100本撚り合わせて束にした緯糸を用意し、これらの経糸と緯糸を用いて平織織布を作製した。この平織織布を、窒

素雰囲気下 1500°C で6時間加熱し、黒鉛化させることにより、基本基材を作製した。この基本基材を S 3 と称する。この得られたカーボンクロス組織点の間隔 X は $500\text{ }\mu\text{m}$ であり、組織点の厚み Y は $250\text{ }\mu\text{m}$ であった。すなわち、 X/Y は 2.0 であった。また、経糸の高さ A は $140\text{ }\mu\text{m}$ 、幅 B は $450\text{ }\mu\text{m}$ 、緯糸の高さ C は $110\text{ }\mu\text{m}$ 、幅 D は $450\text{ }\mu\text{m}$ であった。すなわち、 A/B は 0.3 、 C/D は 0.2 であった。

次いで、基本基材 S 3 に対して実施例 1 と同様の作製方法で、撥水性樹脂による表面処理を施した基材 S 4、およびその基材 S 4 の片側表面に撥水層を設けたガス拡散層基材 G 2 を作製した。さらに、実施例 1 と同様の作製方法で、高分子電解質膜の両面に触媒層を配置し、さらにその外側両面に撥水層が触媒層と接するように前記ガス拡散層基材 G 2 を配置させてなる MEA (M 2) および、その MEA (M 2) を用いた試験用燃料電池 F 2 を作製した。

これらのサンプル群について、実施例 1 で行ったのと同様に、抵抗値測定、電池電圧測定を行った。それらの結果を、表 1 中の実施例 2 の行および表 3 中の F 2 の行に示す。また、表 2 中の S 3 の行は、表 1 中の対応するデータを再掲したものである。

実施例 3

本実施例では、実施例 2 と同様な作製方法で、ただし実施例 2 における基本基材に対する撥水性樹脂による表面処理を施さずに基材、試験用燃料電池等を以下に記載するように作製した。

すなわち、実施例 2 で作製した基本基材 S 3 の片側表面に実施例 1 で用いたのと同様な作製方法を用いて撥水性カーボン層を形成して基材を作製した。その基材を用いてガス拡散層基材 G 3、そのガス拡散層基材

G 3 を用いて M E A (M 3) 、さらにその M E A を用いて試験用燃料電池 F 3 を実施例 1 と同様な方法で作製した。

これらのサンプル群について、実施例 1 で行ったのと同様に、抵抗値測定および電池電圧測定を行った。それらの結果を、表 1 中の実施例 3 の行および表 3 中の F 3 の行に示す。

表 1

実施例/ 比較例	基材/ GDL/ MEA/ 電池	基本 基材	撥水 処理	撥水層 厚み	高分子 膜厚み	触媒層 厚み	締結 圧力 [kgf/cm ²]	抵抗値 [kΩ・ cm ²]	X/Y
実施例 1	S1	S1	無し	—	—	—	—	10	2.1
	S2		有り					30 μm	
	G1			16					
	M1			18					
	F1			10	18				
実施例 2	S3	S3	無し	—	—	—	—	12	2.0
	S4		有り					30 μm	
	G2			18					
	M2			20					
	F2			10	20				
実施例 3	G3	S3	無し	30 μm	—	—	—	13	2.0
	M3				25 μm	20 μm		15	
	F3				10	15			
比較例 1	CS1	CS1	無し	—	—	—	—	0.2	1.3
	CS2		有り					30 μm	
	CG1			1.8					
	CM1			2.8					
	CF1			10	3.0				

表 2

実施例/ 比較例	基本 基材	X	Y	X/Y	A	B	A/B	C	D	C/D
実施例 1	S1	600	280	2.1	140	450	0.3	140	450	0.3
	S1a	390	280	1.4	140	340	0.4	140	370	0.4
	S1b	600	250	2.4	130	550	0.2	120	600	0.2
	S1c	900	280	3.2	180	700	0.3	100	850	0.1
	S1d	665	190	3.5	96	455	0.2	94	445	0.2
	S1e	1050	300	3.5	200	550	0.4	100	1000	0.1
	S1f	1050	300	3.5	200	550	0.4	100	900	0.1
	S1g	1050	300	3.5	200	550	0.4	100	250	0.4
	S1h	1050	300	3.5	200	550	0.4	100	220	0.5
比較例 1	CS1	400	320	1.3	160	380	0.4	160	380	0.4
	CS1a	400	420	1.0	210	390	0.5	210	390	0.5
	CS1b	400	340	1.2	170	390	0.4	170	390	0.4
	CS1c	900	250	3.6	140	450	0.3	110	450	0.2
実施例 2、3	CS3	500	250	2.0	140	450	0.3	110	450	0.2

表 3

実施例/ 比較例	試験用 燃料電池	基本 基材	オープン電池 電圧 (mV)	運転時電池電圧 (mV)	
				1 サイクル目	1000 サイクル目
実施例 1	F 1	S 1	951	780	778
	F 1 a	S 1 a	907	762	713
	F 1 b	S 1 b	929	773	770
	F 1 c	S 1 c	935	764	748
	F 1 d	S 1 d	942	776	734
	F 1 e	S 1 e	952	752	701
	F 1 f	S 1 f	948	754	725
	F 1 g	S 1 g	945	747	722
	F 1 h	S 1 h	939	750	700
比較例 1	C F 1	C S 1	918	762	651
	C F 1 a	C S 1 a	800	709	502
	C F 1 b	C S 1 b	820	728	549
	C F 1 c	C S 1 c	928	731	676
実施例 2	F 2	S 2	952	782	781
実施例 3	F 3	S 3	947	777	769

表 1 および表 2 で示す通り、実施例 1、2 で作製した基材は比較例 1 で作製した従来の基材と比較して、高い抵抗値を示した。これは、燃料電池として用いた場合、微小ショートを低減できることを示している。それにより、高信頼性の燃料電池を提供することが可能となる。また、経糸と緯糸が交差する組織点の隣り合う間隔 X と、組織点の厚み Y との比が $1.4 \leq X/Y \leq 3.5$ の範囲内の基材では、基材の面に垂直方向、すなわち、基材の厚み方向の弾性力が向上し、ある圧力で基材の両面から締結されても、基材の表面の凹凸が緩和され、高分子電解質膜への炭素繊維の突き刺さりが緩和されていることを示している。

逆に、比較例で作製した従来の基材のように、基材の厚み方向に弾性力が小さい基材では、高分子電解質膜へ炭素繊維が突き刺さってしまい

微小ショートを招き、抵抗値が低下したことを示している。また、カーボンクロス表面を撥水処理したもの、さらに、その表面へ撥水性カーボン層を設けたものも微小ショート対策の効果が確認できた。

また、表2と表3に示された実施例1～3および比較例1のデータに基づいて、グラフ上にプロットしたのが、図5、図6、図7の特性図であり、各グラフの縦軸は、各燃料電池の電池電圧とオープン電池電圧を示す。電池電圧としては、表3の1サイクル目のものと、1000サイクル目のものの両方の特性曲線をプロットしている。横軸は、それぞれ、 X/Y 値、 A/B 値および C/D 値である。各グラフにおいて、 V_0 はオープン電池電圧、 V_1 は1サイクル目の電池電圧、 V_{1k} は1000サイクル目の電池電圧の分布についての、平均特性曲線を示す。

これらのグラフからも分かる通り、本実施形態に基づいて作製した経糸と緯糸が交差する組織点の隣り合う間隔 X と、組織点の厚み Y との比が、 $1.4 \leq X/Y \leq 3.5$ の範囲内の基材を用いた燃料電池は、比較例1に基づいて作製した従来の燃料電池と比較して良好な結果となった。また $1.4 \leq X/Y \leq 3.5$ を満たし、かつ経糸の高さ A 、幅 B と緯糸の高さ C 、幅 D が $0.2 \leq A/B \leq 0.4$ かつ $0.1 \leq C/D \leq 0.4$ を満たすものが、より良い特性を示している。

ここで、オープン電池電圧の理論値と、上記のような現実の燃料電池の場合のオープン電池電圧との関係を説明する。燃料極として水素極を用い、酸化剤極として酸素極を用いた場合、オープン電池電圧の理論値、すなわち水素極と酸素極との間の電位差は約 1230 mV であることが知られている。現実の燃料電池においては、電解質膜が薄いため、あるいは電解質膜に孔があいているため、水素と酸素とがクロスリークすることにより、そのオープン電池電圧は、理論値よりも低くなる。その電解質膜の薄さと孔のうち、とくに孔がオープン電池電圧低下に与える影

響の方が大きい。上記の実験で、実施例および比較例の両方において、オープン電池電圧が1230 mVよりも低くなっているのは、そのためである。

次に、燃料電池は発電のための燃料として外部から主にガスを供給するため、その高いシール性が重要である。そのため、ガス漏れを防ぐために締結圧力を掛かることが必要であり、電極の両面から高分子電解質膜を中心に外面から高分子電解質膜に向かって圧力が掛かっているため、ガス拡散電極基材を構成している炭素繊維が薄膜で構成されている高分子電解質膜へ突き刺さり微小ショートを引き起こしてしまう。内部ショートを起こしている燃料電池は、初期性能も低く、さらに時間経過と共にそのショート部分が拡大するため、電圧低下を招いている。また、発電のための連続運転をしている場合は、高分子電解質膜は常に水分過飽和状態に置かれるため、向かい合うガス拡散電極基材となるカーボクロスは高分子電解質膜の膨張により距離が離れるが、運転停止時は高分子電解質は乾燥するため収縮し、極間距離は小さくなる。そのため、運転、停止を繰り返すことで、ガス拡散電極基材の炭素繊維が徐々に高分子電解質膜へ突き刺さり、徐々に微小ショートが拡大してしまう。

このように、本実施形態に基づく基本基材ないしガス拡散層基材、あるいはそれを用いた燃料電池においては、カーボクロスの構成は、経糸と緯糸が交差する組織点の隣り合う間隔 X と、組織点の厚み Y との比が $1.4 \leq X/Y \leq 3.5$ を満たし、かつ、経糸の高さ A 、幅 B と緯糸の高さ C 、幅 D が $0.2 \leq A/B \leq 0.4$ かつ $0.1 \leq C/D \leq 0.4$ を満たすことにより、締結されて運転される際、炭素繊維の高分子電解質膜への突き刺さりを一層緩和することが可能となり、微小ショートを抑制でき、信頼性の高い燃料電池を提供することが可能となることを確認した。また、別途行った実験においても、 A/B および C/D の比率が

0.4を超えると、求める低減効果が減り、さらに経糸間間隔、あるいは緯糸間間隔が、最終的な燃料電池の集電に偏りを生じせしめる程に大きくなる傾向を生じせしめることを確認した。一方、 A/B を0.2よりも小さくすると、経糸が弱くなり過ぎることにより、充分なる強さを持つ織布を作製することが困難になった。また、 C/D が0.1よりも小さくなると、糸がばらけることにより、織布の表面が荒れ、そのため燃料電池の集電能力が低下する傾向、また、織布と触媒層との接触抵抗の増大、織布とセパレータ板との接触抵抗の増大、および織布内の電気抵抗の増大により、電池電圧が低下する傾向になることも確認した。

さらに、上記実施例における記載からは明確ではないが、別途行った実験から、以下に記載する通り、本実施形態においては、さらなる好ましい条件があることが判明した。

まず、経糸を連続したものとし、それに垂直に緯糸が配置される場合、すなわち、経糸の方向に織布が巻き取られる場合、緯糸の高さ C 、幅 D が $0.1 \leq C/D \leq 0.3$ を満たすことが好ましいことを、別途実験で確認した。連続した、典型的にはフープ状クロスにおいて、強度が要求される経糸に対し、強度をあまり要求されない緯糸の織りを粗くすることにより、基材全体としての表面凹凸を低減と、高分子電解質膜への繊維の突き刺しを、より抑制できることが判明した。

次に、前記基材が、前記触媒層側の表面に、炭素微粉末と撥水性樹脂からなる撥水層を有し、その撥水層の厚みが $1 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましいことを、別途行った実験で確認した。基材の表面に導電性があり、かつ、撥水性を保持した層を設けることにより、高分子電解質膜と電極を接合した際の高分子電解質膜と基材との距離を遠ざける効果とを有する。これにより、さらに、電極表面に繊維が現れることを抑制することができるために、高分子電解質膜への繊維の突き刺しを抑制でき

ることを確認した。撥水層の厚みは微小ショート低減の目的からは、厚ければ厚いほど効果があるが、厚すぎると、抵抗が増大するため性能の低下を招くため、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。逆に、 $1\text{ }\mu\text{m}$ よりも薄すぎると、高分子電解質膜への炭素繊維の突き刺しを抑制しにくくなることが判明した。これらの点から、さらに好ましい厚さの範囲は $20\text{ }\mu\text{m}$ から $30\text{ }\mu\text{m}$ の間であることも判明した。

さらに、高分子電解質膜の厚みが $9\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましいことを別途行った実験で確認した。この厚み範囲により、高分子電解質膜と電極を接合した際の正極側の基材と負極側の基材の距離を遠ざける効果が生じ、その結果、微小ショートによる性能の低下を抑制できる。ただし、 $50\text{ }\mu\text{m}$ よりも厚いと、イオン伝導抵抗が増大するため、イオン伝導性が低下し、そのため、電池電圧が低下する。さらに、そのような厚い高分子電解質膜の場合は、水の拡散抵抗が増大するため、高分子電解質膜内の水の量のバランスが崩れ、濡れすぎ、あるいは乾きすぎが生ずる傾向があることを確認した。一方、 $9\text{ }\mu\text{m}$ よりも薄くなると、両電極側の基材を遠ざける効果が期待しにくくなることも確認した。

またさらに、触媒層の厚みが、 $1\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましいことが、別途行った実験で確認した。この厚み範囲により、高分子電解質膜と電極を接合した際の高分子電解質膜と基材との距離を遠ざける効果を有し、高分子電解質膜への繊維の突き刺しを抑制できる。ただし、 $30\text{ }\mu\text{m}$ よりも厚いと、ガス拡散性が低下し、そのため電池電圧が低下する。さらに、イオン伝導性も低下し、そのための電池電圧低下も起こることを確認した。一方、 $1\text{ }\mu\text{m}$ よりも薄くなると、高分子電解質膜と基材との距離を遠ざける効果が期待しにくくなる。一方、 $1\text{ }\mu\text{m}$ よりも薄くなると、高分子電解質膜と基材との距離を遠ざける効果が期待しにくくなることも確認した。

さらに、経糸と緯糸が交差する組織点の隣り合う間隔 X と織布の厚み Y が式 $1. 4 \leq X/Y \leq 3.5$ を満たすMEAと、そのMEAのガス拡散層に接して、ガス拡散層に接する面上にガス流路を有する導電性セパレータ板一対とを具備する高分子電解質型燃料電池について、各電極と各導電性セパレータ板との接触面積当たり、 $1 \sim 20 \text{ kgf/cm}^2$ の範囲内の締結圧力が印加されていることが好ましいことを、別途実施した実験により確認した。この締結圧力を 20 kgf/cm^2 以下に抑制することにより、ガス拡散層基材の繊維が高分子電解質膜へ突き刺さることを抑えることができること、ただし、締結圧力を 1 kgf/cm^2 よりも小さくすると、複数箇所の接触抵抗の増大、および織布内の電気抵抗の増大により、電池電圧が低下する傾向になるため、好ましくないことを確認した。なお、その複数箇所の接触抵抗とは、織布と触媒層との間の接触抵抗、織布とセパレータ板との間の接触抵抗、電解質膜と触媒層との間の接触抵抗、および、複数セルを積層する場合のセパレータ板間の接触抵抗である。

[II] ガス拡散層表面の予備平滑化処理を主要ポイントとする実施例

次に、ガス拡散層構成を主要ポイントとする実施例群として、実施例4および比較例2を記載する。

実施例4

本実施例では、ガス拡散層表面を予備平滑化処理をするための加熱工程用の加熱手段として火炎放射、レーザー照射および電熱輻射を用いた。その内、まず火炎放射を用いた場合を第1態様として、以下説明する。

まず、実施例1における基本基材の作製方法と同様な作成方法で予備平滑化処理を施すための織布を次のように作製した。すなわち、太さ7

μm のポリアクリルニトリル（PAN）繊維を100本撚り合わせて束を作製し、さらにこれを2束用いてさらに撚りを掛けた糸を経糸および緯糸として用いて、図4A、図4bに模式的に示されているような平織織布を作製した。次いでこれを窒素雰囲気下1500℃で6時間加熱し、黒鉛化させカーボנקロス、すなわちガス拡散層用基材を作製した。

その後、この作製したカーボנקロスに対して、（1）バーナーの火炎放射による炭素繊維の毛羽立ちや不規則な突起部を除去する工程、

（2）フッ素樹脂の水性分散液（ダイキン工業製、D-1を水で希釈したもの）に浸漬させた後に乾燥させる撥水処理の工程、および（3）アセチレンブラック粉体とフッ素樹脂を主成分とする導電性撥水層を形成するべく、アセチレンブラック（電気化学工業製、デンカブラック）及びフッ素樹脂の水性分散液（ダイキン工業製、D-1）を界面活性剤の添加した水と混合してペースト状にした導電性撥水層インクを塗布した後に界面活性剤の除去と導電性撥水層のカーボנקロスへの固着を目的として焼成する導電性撥水層の塗工工程－をそれぞれ（1）～（3）の順に行ってガス拡散層基材を作製した。撥水処理工程における乾燥温度は120℃、導電性撥水層塗工後の加熱温度は350℃とし、乾燥及び加熱される時間は1時間とした。本実施例4における、ガス拡散層に対する表面平滑化処理を含む、これら一連の処理工程の概略を示す模式的系統図を図8に示す。ここで毛羽立ちの除去の被処理面と導電性撥水層を形成する面は同一の面であり触媒反応層側となる面である。前述のようにガス拡散層基材のセパレータ側の一面には毛羽立ちの除去は行わない方が好ましい。

図8を参照しつつ、上記で実施した工程を説明する。ガス拡散層基材81は、巻き出し部82から供給され、最終的にガス拡散層基材巻き取り部83に至る。まず、巻き出し部から出た基材81は、予備平滑化処

理部としてのバーナ部 8 4 において、その火炎放射により基材 8 1 の表面の毛羽立ちが除去され、基材表面が平滑化される。その表面平滑化処理をされた基材 8 1 は、撥水処理浸漬槽 8 5 に浸漬され、撥水処理溶液が基材 8 1 の外表面および多孔内壁表面に塗布される。その撥水処理溶液の塗布層は、乾燥室 8 6 において乾燥されることにより、基材 8 1 全体が撥水処理される。その後、基材の外表面にはさらに、導電性撥水層を形成するため、導電性撥水層塗工部 8 7 において導電性撥水材料インクを塗工される。導電性撥水材料インクが塗工された基材 8 1 は、加熱室 8 8 において加熱され、インクが乾燥および硬化され導電性撥水層がその表面に形成される。最後に、この導電性撥水層付きの基材 8 1 が、巻き取り部 8 3 により巻き取られる。

上記のように作製したガス拡散層基材を用いて、高分子形燃料電池の単セルを作製した。MEA の作製の手順を以下に示す。

カソードにおいては白金微粒子を、アノードにおいては白金とルテニウムの微粒子をケッチェンブラック EC（オランダ国、AKZO Chemie 社製）に担持させた触媒粉体を高分子電解質の水溶液にそれぞれ分散させカソード用触媒反応層インク及びアノード用触媒反応層インクを得た。これらをそれぞれフィルムにコートして乾燥させた後に、5 cm 角に切り出した。これらアノード触媒反応層、カソード触媒反応層を高分子電解質膜（デュボン社製、Nafion 112）にそれぞれ転写してフィルムを剥がし、触媒反応層付き高分子電解質膜を作製した。

ガス拡散層基材は、MEA として接合した時に触媒反応層をすべて覆うように 5.2 mm 角に切り出した。次に触媒反応層付き高分子電解質膜の両面に触媒反応層を覆うようにして 2 枚のガス拡散層を重ね合わせ、さらに周縁部に、実施例 1 と同様なガスケットを位置合わせして配置し、これら積層体を 100℃で 3 分間ホットプレスして MEA を得た。

このMEAを組み込んだ試験用燃料電池としての本実施例の第1態様としての高分子電解質型燃料電池（単電池）を、実施例1と同様な作製方法で作製した。その試験用燃料電池のアノード側に水素を、カソード側に空気を供給して電流密度－電圧特性を測定した。試験条件はアノード側露点70℃、水素利用率70%、カソード側露点70℃、空気利用率40%、電池温度は75℃とした。このとき測定したオープン電池電圧は982mVであった。その電流密度－電圧特性の測定結果を、図9の「実施例4」の特性曲線で示す。

さらに、この本実施例4の試験用燃料電池について、電流密度0.3A/cm²で5000時間の連続運転特性試験を行なった。運転初期における電池電圧は752mV、5000時間後の電池電圧は742mVであった。その連続運転特性の結果を図10の「実施例4」の特性曲線で示す。

本実施例4における図8に示される工程の第2態様として、上記図8における火炎放射をするバーナ部84の替わりに、バーナ部84の位置に、レーザ照射部を配置し、そのレーザ照射により毛羽立ち除去をするように構成した。そのバーナ部をレーザ照射部に代替した以外は、上記第1態様と同じ工程を実施し、かつ同じ作製方法を用いて、本実施例の第2態様の試験用燃料電池としての高分子電解質型燃料電池（単電池）を作製した。その第2態様の試験用燃料電池について、上記第1態様の試験用燃料電池について測定したのと同じ条件、同じ方法で、オープン電池電圧、電流密度－電圧特性および連続運転特性を測定した。この測定した、オープン電池電圧、電流密度－電圧特性および連続運転特性の測定結果は、上記第1態様の試験用燃料電池のそれぞれの特性と、ほぼ同じ結果となった。

さらに、本実施例4における図8に示される工程の第3態様として、

上記図 8 における火炎放射をするバーナ部 8 4 の替わりとして、バーナ部 8 4 の位置に、電気輻射ヒータ部を配置し、その電熱輻射により毛羽立ち除去をするように構成した。そのバーナ部を電気輻射ヒータ部に代替した以外は、上記第 1 態様と同じ工程を実施し、かつ同じ作製方法を用いて、本実施例の第 3 態様の試験用燃料電池としての高分子電解質型燃料電池（単電池）を作製した。その第 3 態様の試験用燃料電池について、上記第 1 態様の試験用燃料電池について測定したのと同じ条件、同じ方法で、オープン電池電圧、電流密度－電圧特性および連続運転特性を測定した。この測定した、オープン電池電圧、電流密度－電圧特性および連続運転特性の測定結果は、上記第 1 態様の試験用燃料電池のそれぞれの特性と、ほぼ同じ結果となった。

比較例 2

実施例 4 に基づく試験用燃料電池と比較するために、実施例 4 に記載した方法と同様な方法で、ただし、図 8 に示される工程で符号 8 4 で示されるバーナ部、レーザ照射部あるいは電気輻射ヒータ部のいずれも配置せず、ガス拡散層基材巻き出し部から供給される基材 8 1 がそのまま撥水处理浸漬槽 8 5 に浸漬されるように工程を変更して、本比較例 2 における試験用燃料電池（単電池）を作製した。その試験用燃料電池について、実施例 4 において、試験用燃料電池について測定したのと同じ条件、同じ方法で、オープン電池電圧、電流密度－電圧特性および連続運転特性を測定した。

その測定の結果、オープン電池電圧は 8 7 0 m V であり、実施例 4 の試験用燃料電池のオープン電池電圧に比べて大変低かった。また、本比較例 2 の試験用燃料電池の電流密度－電圧特性、および連続運転特性の測定結果を、それぞれ、図 9 および図 1 0 の「比較例 2」の特性曲線で示

す。

これらの特性図からもわかるように、比較例 2 に基づく試験用燃料電池は、電流密度－電圧特性においても実施例 4 の試験用燃料電池と比較して、電池電圧は低かった。さらに、連続運転特性については、運転初期における電池電圧は 7 2 8 m V であったが、実施例 4 の場合と異なり、運転開始後約 1 7 5 0 時間の時点で電池電圧が急速に低下し始め、間もなく運転を継続することが不可能になった。

以上の比較実験は、高分子電解質膜を電極の一对で挟持させて M E A を製造するにあたり、ガス拡散層基材を高分子電解質膜の上に配置する前に、予め、ガス拡散層の表面を加熱することにより、ガス拡散層基材表面における炭素繊維の非平滑表面を平滑化することが好ましいことを示している。すなわち、その予備平滑化処理により、炭素繊維の繊維骨格を傷つけることなく、炭素繊維の毛羽立ちや不規則な突起部を酸化し、消失させることができ、それにより上記のような微小ショートを抑制することができることを示している。

以上の実施例 1 ～ 4 および比較例 1、2 では、2 束の細繊維束を経糸として用い、2 束あるいは 1 束の細繊維束を緯糸として用いた実験をした。しかしながら、別途行った実験によると、本実施形態の求める要件を満たす限りにおいては、経糸および緯糸を、1 束あるいは任意の複数束の中から選んで組み合わせても、上記実施形態および上記実施例群により得られた作用効果と同等の作用効果が得られることを確認できた。

また、実施例 1 ～ 4 および比較例 1、2 では、平織織布をガス拡散層基材として用いて行った。しかしながら、別途、平織織布を斜文織織布あるいは朱子織織布に変え、それ以外の条件を変更しないで行った実験により、上記実施形態および上記実施例群により得られた作用効果と同等の作用効果が得られることを確認できた。

なお、上記実施例群において燃料の一例として、水素と空気を用いたが、水素は改質水素として炭酸ガスや窒素、一酸化炭素などの不純物を含む燃料においても同様の結果が得られ、水素の代わりにメタノール、エタノール、ジメチルエーテルなどの液体燃料およびその混合物を用いても同様の結果が得られることを確認した。また、液体燃料はあらかじめ蒸発させ、蒸気として供給してもよいことも確認した。

さらに、本発明の燃料電池の構成あるいは燃料電池の製造方法は、上記したものに限定されるものではなく、上記本発明の第1の観点、第2の観点あるいは第3の観点の求める要件を満たす場合限りにおいては、上記で示した構成と異なった種類の構成あるいは製造方法でも効果を得られた。

産業上の利用の可能性

本発明による基材、MEA、燃料電池あるいはそれらの製造方法を用いることにより、高い放電性能をもち、かつ、微小ショートを抑制した信頼性の高い燃料電池を実現することができる。また、本発明のMEAは、酸素、オゾン、水素などのガス発生機やガス精製機および酸素センサ、アルコールセンサなどの各種ガスセンサへも応用することができる。

請 求 の 範 囲

1. 水素イオン伝導性高分子電解質膜、および前記高分子電解質膜を挟む一对の電極からなる電解質膜電極接合体であって、前記電極が高分子電解質膜に接合された触媒層およびガス拡散層を具備し、前記ガス拡散層が炭素繊維からなる経糸と緯糸による織布からなり、前記経糸と緯糸が交差する組織点の隣り合う間隔 X と前記織布の厚み Y が式

$$1. \quad 4 \leq X / Y \leq 3.5$$

を満たすことを特徴とする電解質膜電極接合体。

2. 前記経糸の高さ A 、幅 B と、前記緯糸の高さ C 、幅 D が

$$0.2 \leq A / B \leq 0.4 \text{ かつ } 0.1 \leq C / D \leq 0.4$$

を満たす請求の範囲第1項記載の電解質膜電極接合体。

3. 連続した前記経糸に垂直に配置される前記緯糸の高さ C 、幅 D が

$$0.1 \leq C / D \leq 0.3$$

を満たす請求の範囲第1項記載の電解質膜電極接合体。

4. 前記基材が、前記触媒層側の表面に、炭素微粉末と撥水性樹脂からなる撥水層を有し、その撥水層の厚みが $1 \sim 50 \mu\text{m}$ である請求の範囲第1項記載の電解質膜電極接合体。

5. 前記高分子電解質膜の厚みが $9 \sim 50 \mu\text{m}$ である請求の範囲第1項記載の電解質膜電極接合体。

6. 前記触媒層の厚みが、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ である請求の範囲第1項記載の電解質膜電極接合体。

7. (1) 水素イオン伝導性高分子電解質膜、および前記高分子電解質膜を挟む一对の電極からなる電解質膜電極接合体であって、前記電極が高分子電解質膜に接合された触媒層およびガス拡散層を具備し、前記ガス拡散層が炭素繊維からなる経糸と緯糸による織布からなり、前記経

糸と緯糸が交差する組織点の隣り合う間隔 X と前記織布の厚み Y が式

$$1. \quad 4 \leq X / Y \leq 3.5$$

を満たす電解質膜電極接合体と、(2) 前記電解質膜電極接合体の前記ガス拡散層に接して前記電解質膜電極接合体を挟持し、前記ガス拡散層に接する面上にガス流路を有する導電性セパレータ板一对とを具備する高分子電解質型燃料電池であって、前記各電極と前記各導電性セパレータ板との接触面積当たり、 $1 \text{ kg f} / \text{cm}^2 \sim 20 \text{ kg f} / \text{cm}^2$ の範囲内の締結圧力が印加されていることを特徴とする高分子電解質型燃料電池。

8. 水素イオン伝導性高分子電解質膜の上に、触媒層と前記ガス拡散層とからなる電極の一对をそれぞれの前記触媒層が前記高分子電解質膜に接するように配置することにより、前記高分子電解質膜を前記電極の一对で挟持させる電解質膜電極接合体の製造方法であって、前記ガス拡散層を前記高分子電解質膜の上に配置する前に、予め、前記ガス拡散層の表面を加熱することにより、前記炭素繊維の非平滑表面を平滑化することを特徴とする電解質膜電極接合体の製造方法。

1/10

FIG. 1

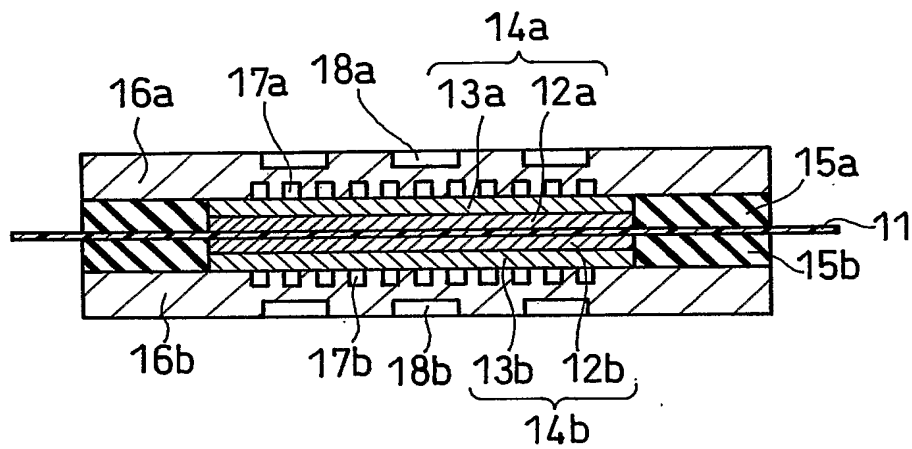
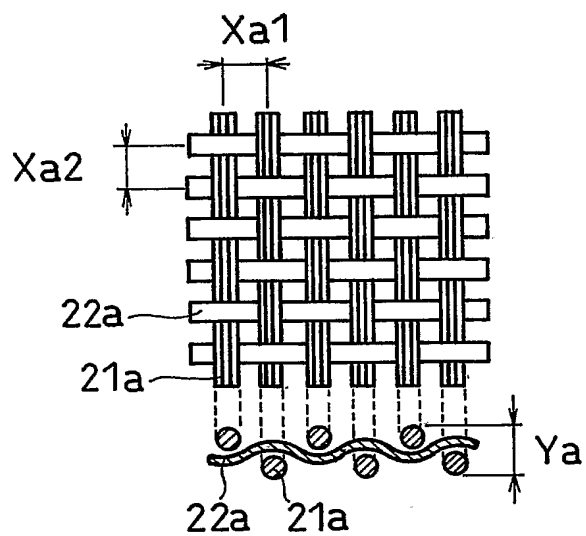


FIG. 2A



2/10

FIG. 2B

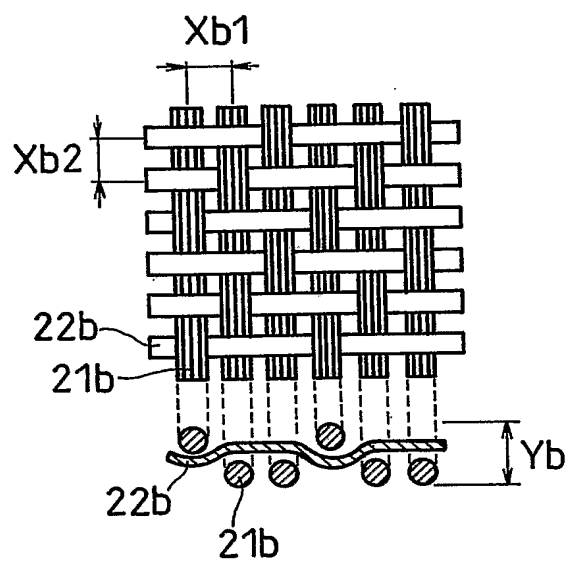


FIG. 2C

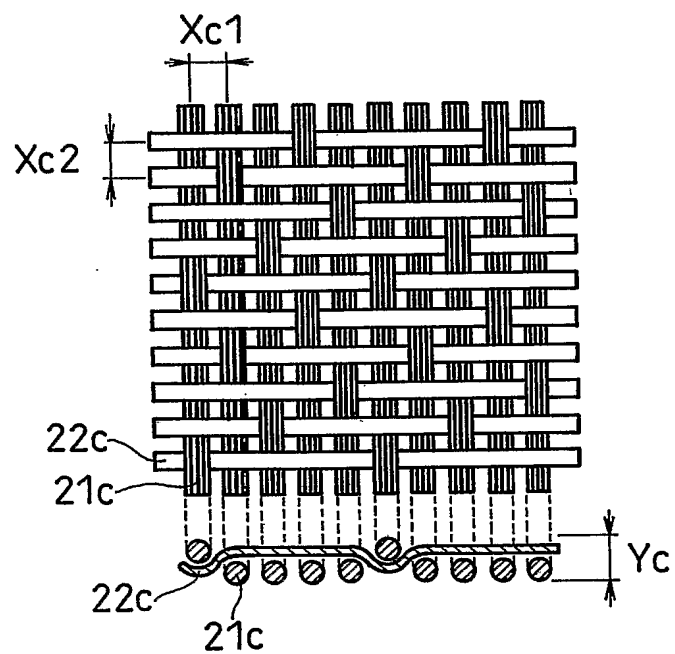


FIG. 3A

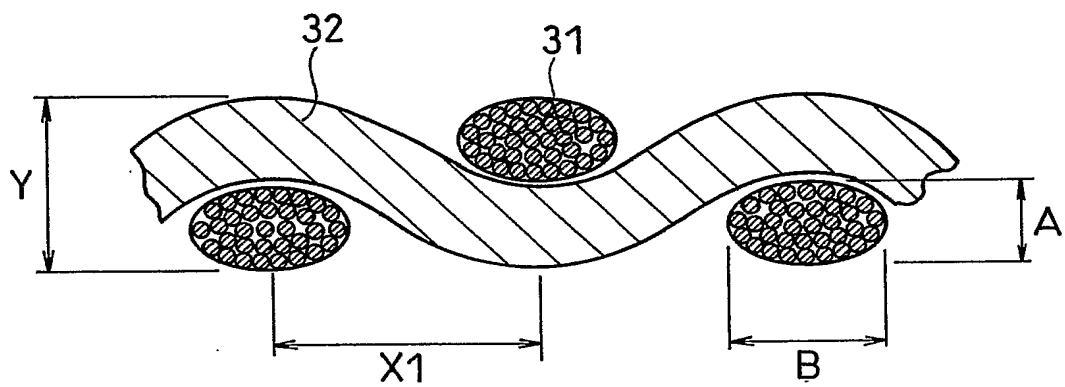


FIG. 3B

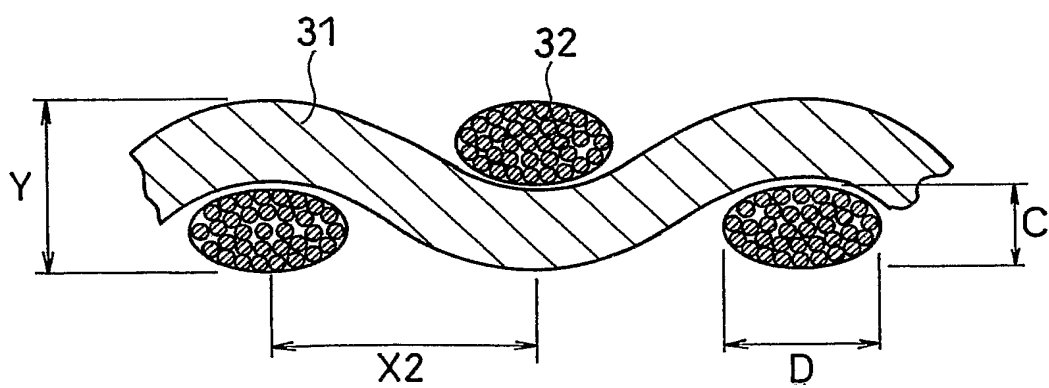


FIG. 4A

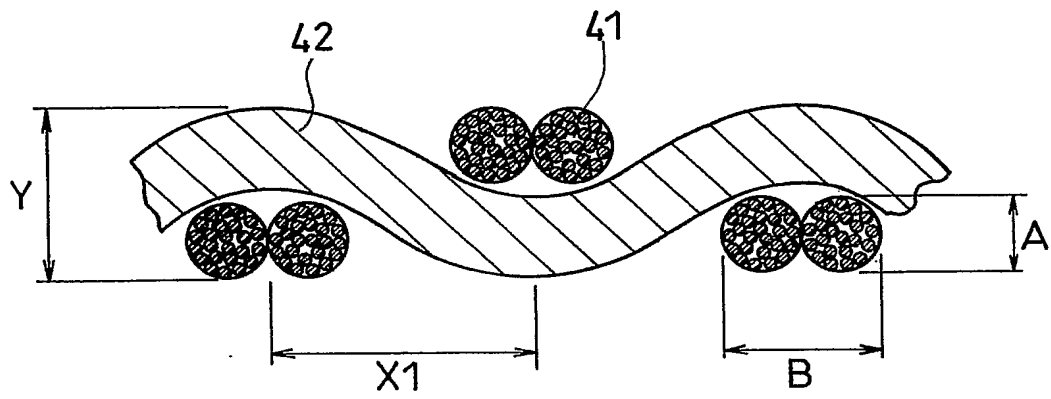


FIG. 4B

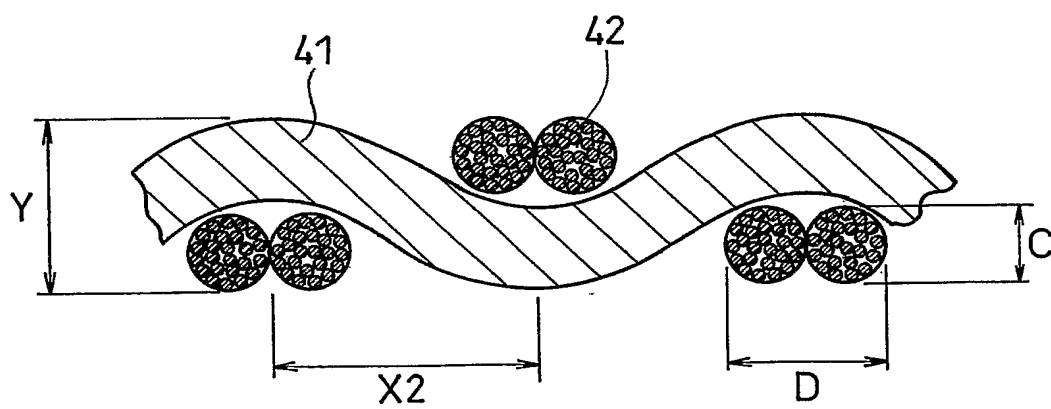


FIG. 5

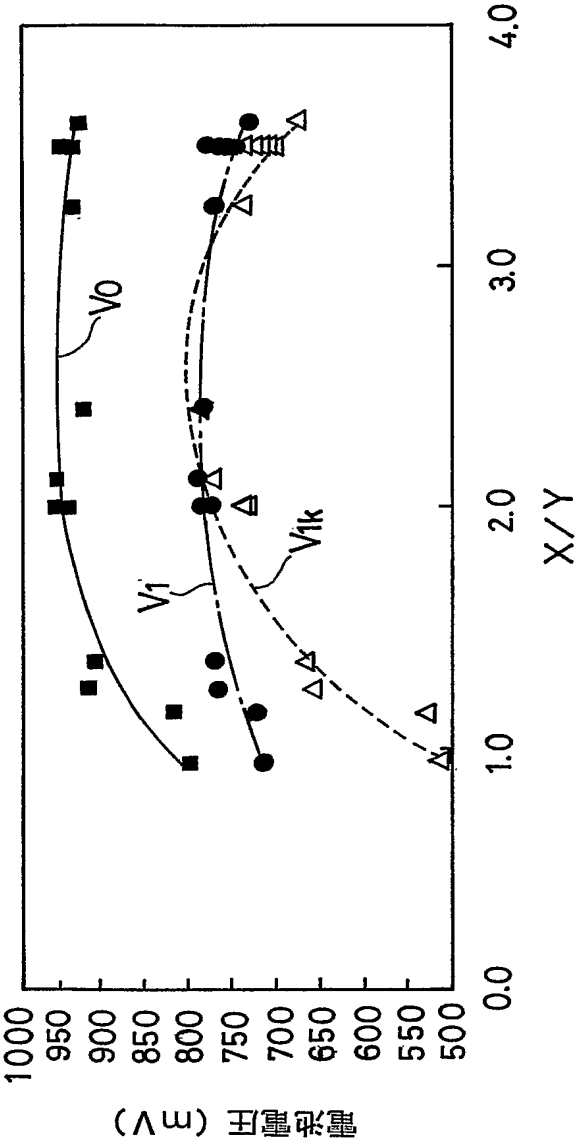


FIG. 6

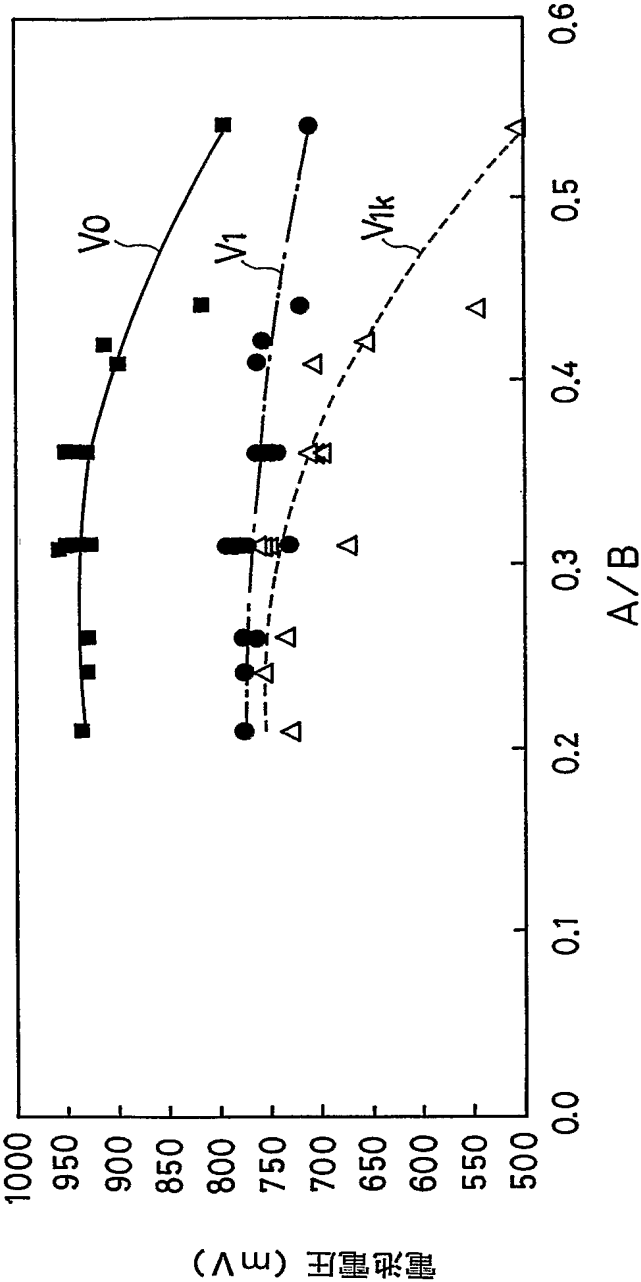


FIG. 7

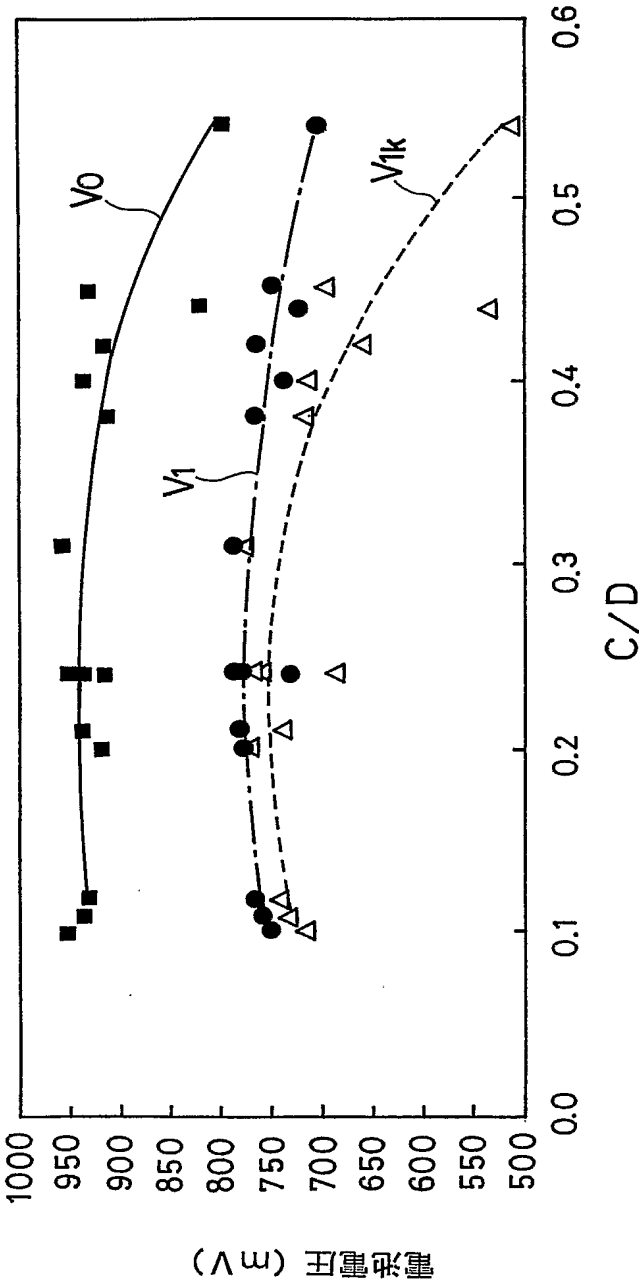


FIG. 8

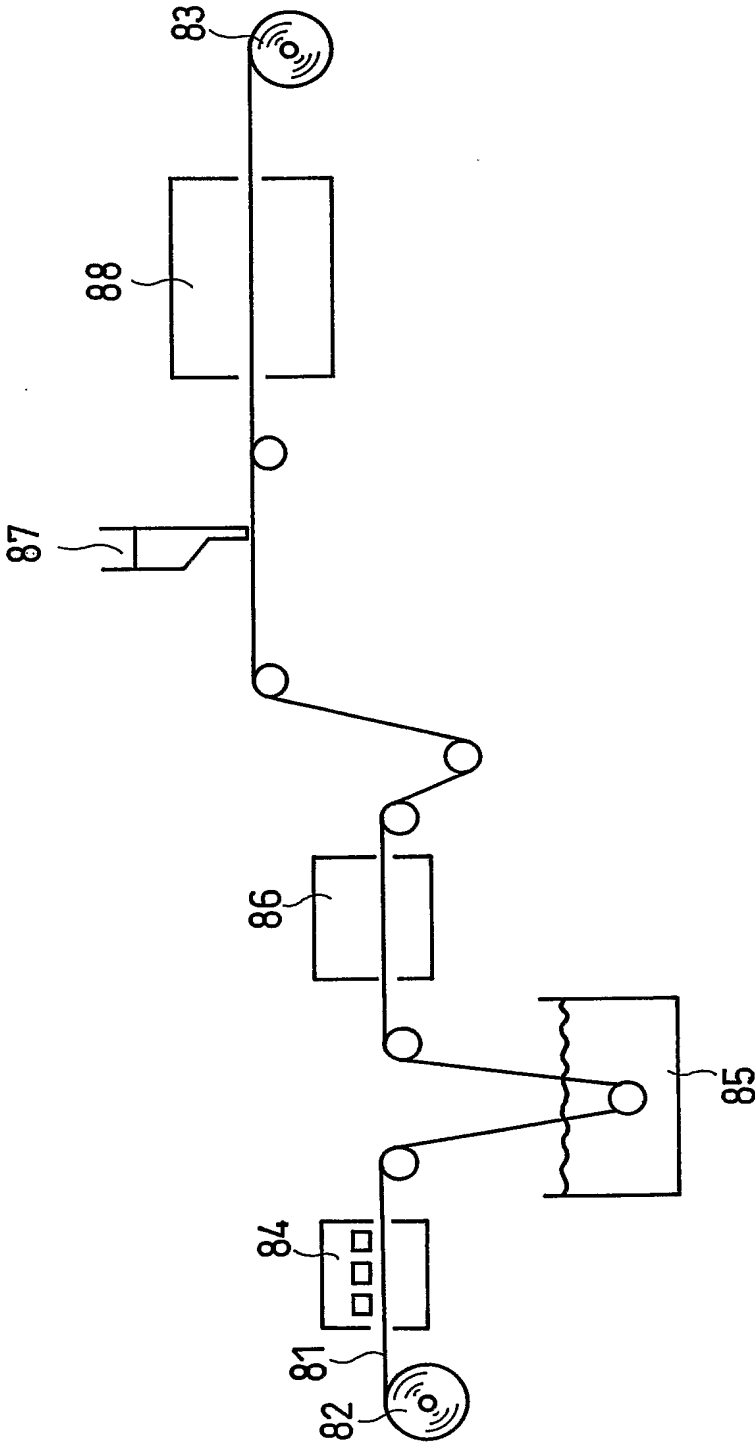


FIG. 9

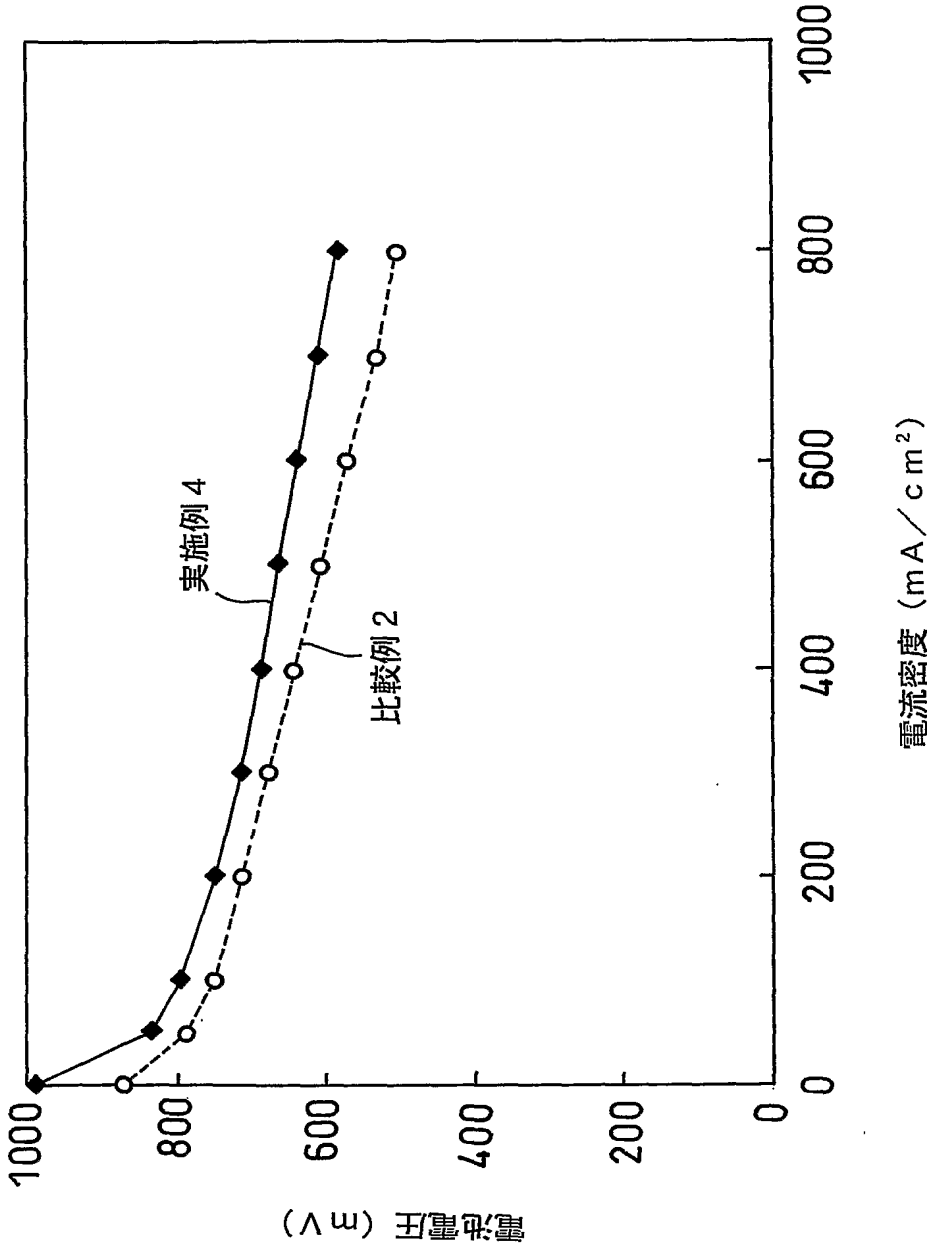
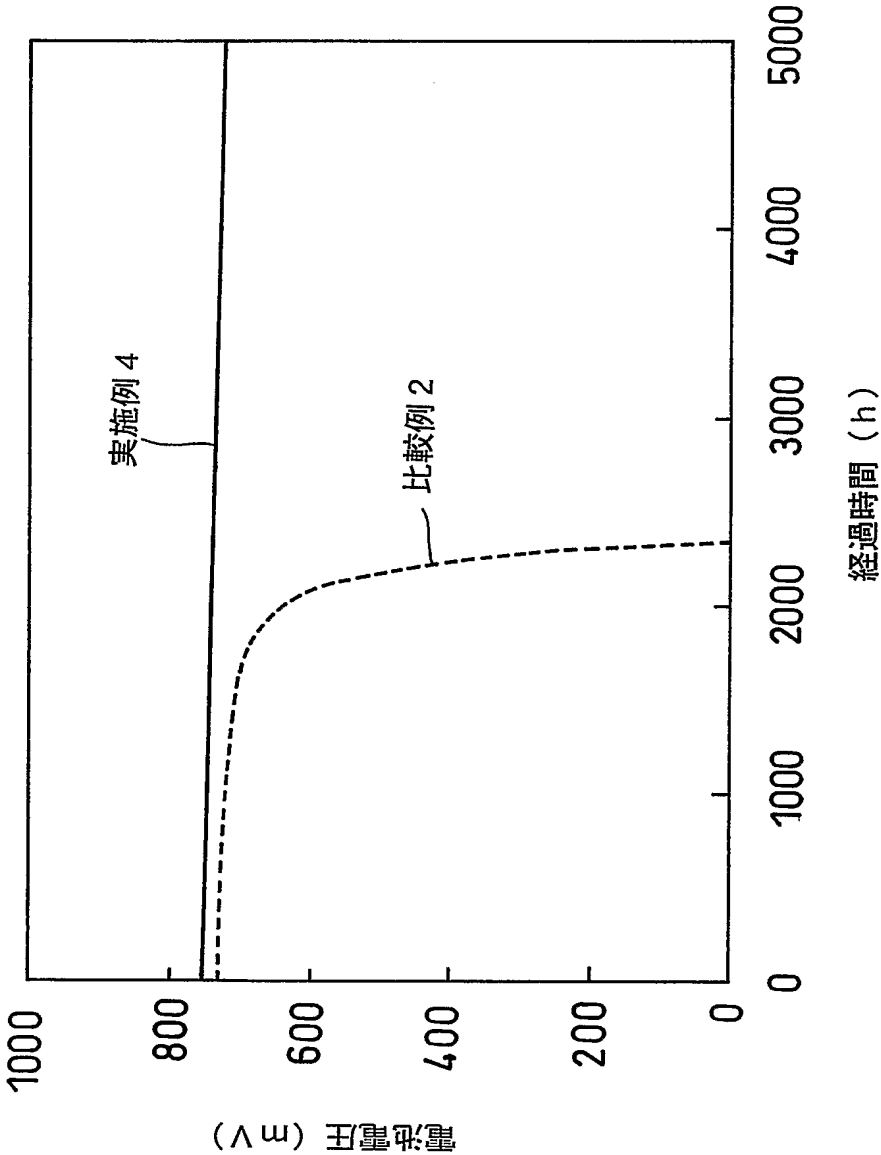


FIG. 10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/03662

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01M4/86, H01M4/88, H01M4/96, H01M8/02, H01M8/10,
D01F9/12, D03D15/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01M4/86-H01M4/96, H01M8/02, H01M8/10, D01F9/12,
D03D15/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2002-327355 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 15 November, 2002 (15.11.02), Par. Nos. [0037], [0047] (Family: none)	1-8
P,X	WO 02/42534 A1 (Toho Tenakkusu Kabushiki Kaisha), 30 May, 2002 (30.05.02), Pages 21 to 22; example 10 (Family: none)	1-8
A	WO 02/08150 A1 (BALLARD POWER SYSTEMS INC.), 31 January, 2002 (31.01.02), Figs. 3, 6 (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 June, 2003 (26.06.03)

Date of mailing of the international search report
08 July, 2003 (08.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03662

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-345108 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 14 December, 2001 (14.12.01), (Family: none)	1-8
A	JP 8-124583 A (Toyota Motor Corp.), 17 May, 1996 (17.05.96), (Family: none)	1-8
P,A	JP 2002-348743 A (Toho Tenakkusu Kabushiki Kaisha), 04 December, 2002 (04.12.02), (Family: none)	1-8
P,A	JP 2003-45443 A (Toho Tenakkusu Kabushiki Kaisha), 14 February, 2003 (14.02.03), (Family: none)	1-8
E,A	JP 2003-109616 A (Toho Tenakkusu Kabushiki Kaisha), 11 April, 2003 (11.04.03), (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ H01M4/86、H01M4/88、H01M4/96、H01M8/02、
H01M8/10、D01F9/12、D03D15/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ H01M4/86~H01M4/96、H01M8/02、H01M8/10、
D01F9/12、D03D15/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	JP 2002-327355 A(三菱化学株式会社) 2002. 11. 15, 【0037】、 【0047】 (ファミリーなし)	1-8
P X	WO 02/42534 A1(東邦テナックス株式会社) 2002. 05. 30, 第21頁～ 第22頁、実施例10 (ファミリーなし)	1-8
A	WO 02/08150 A1(BALLARD POWER SYSTEMS INC.) 2002. 01. 31, FIG. 3, FIG. 6 (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 06. 03

国際調査報告の発送日

08.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 康晴



4 X

9 2 7 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-345108 A(松下電器産業株式会社) 2001. 12. 14 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 8-124583 A(トヨタ自動車株式会社) 1996. 05. 17(ファミリーなし)	1-8
P A	JP 2002-348743 A(東邦テナックス株式会社) 2002. 12. 04 (ファミリーなし)	1-8
P A	JP 2003-45443 A (東邦テナックス株式会社) 2003. 02. 14(ファミリーなし)	1-8
E A	JP 2003-109616 A(東邦テナックス株式会社) 2003. 04. 11 (ファミリーなし)	1-8